

# Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 248

14. Oktober 1941

Heft 2, S. 105—208

## Die Zwischenzustände, die bei der Bildung von Magnesiumvanadat im festen Zustand auftreten

28. Mitteilung über Reaktionen im festen Zustande  
bei höheren Temperaturen<sup>1)</sup>

Von WILHELM JANDER und GÜNTER LORENZ<sup>2)</sup>

Mit 9 Abbildungen im Text

Bei den Untersuchungen über die aktiven Zwischenzustände, die bei der Bildung von Verbindungen durch Reaktion in fester Phase auftreten<sup>3)</sup>, war es von großem Interesse, zu Systemen mit Vanadiumpentoxyd überzugehen, da dieses bei der Schwefeltrioxydkatalyse eine sehr wichtige Rolle spielt. Während Vanadiumpentoxyd und Vanadate selbst schon häufig in ihrer Wirksamkeit als Katalysator Gegenstand von Untersuchungen auch in neuerer Zeit gewesen sind<sup>4)</sup>, wurden Forschungen über die Zwischenzustände selbst bei Vanadaten noch nicht durchgeführt. Bisher wurden lediglich einige orientierende Versuche über Reaktionsbeginn und -ende bei deren Bildung von G. TAMMANN und KALSING<sup>5)</sup> vorgenommen.

Zur Feststellung der aktiven Zwischenzustände, die bei der Reaktion  $\text{MgO} + \text{V}_2\text{O}_5$  auftreten, wurden von Mischungen, die auf verschiedene Temperaturen erhitzt waren, folgende Untersuchungen angestellt:

<sup>1)</sup> 27. Mitteilung: W. JANDER u. H. RIEHL, Z. anorg. allg. Chem. **246** (1941), 81; 26. Mitteilung: W. JANDER u. W. WENZEL, Z. anorg. allg. Chem. **246** (1941), 67.

<sup>2)</sup> D. 30, 1941.

<sup>3)</sup> Vgl. z. B.: W. JANDER u. K. GROB, Z. anorg. allg. Chem. **245** (1940), 67; W. JANDER, Österr. Chemiker-Ztg. **1939**, Heft 7; W. JANDER u. H. HERMANN, Z. anorg. allg. Chem. **241** (1939), 225; W. JANDER u. G. LEUTHNER, Z. anorg. allg. Chem. **241** (1939), 57.

<sup>4)</sup> Vgl. z. B.: B. NEUMANN, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **34** (1928), 696; **35** (1929), 42; **36** (1930), 88; **38** (1932), 304; **41** (1935), 591; **41** (1935), 821; C. KRÖGER, Chemiker-Ztg. **61** (1937), 883 u. 888; SIEGERT, Beiheft zur Chem. Fabrik, Nr. **26** (1937), 1; CHANG, J. chem. Engag. China **3** (1936), 315.

<sup>5)</sup> G. TAMMANN u. H. KALSING, Z. anorg. allg. Chem. **149** (1925), 68.

1. Bestimmung des Schüttvolumens.
2. Messung der Sorption von Wasser.
3. Messung der Farbstoffsorption.
4. Löslichkeitsversuche.
5. Katalytische Oxydation von  $\text{SO}_2$ .
6. Röntgenuntersuchungen.

### Herstellung des Ausgangsmaterials und der Präparate

$\text{MgO}$  wurde durch Erhitzen von basischem Magnesiumcarbonat im Luftstrom auf  $650^\circ$  bis zur Gewichtskonstanz erhalten.

$\text{V}_2\text{O}_5$ . Das käufliche Präparat (MERCK) erwies sich als sehr inaktiv. Daher wurde das Vanadiumpentoxyd aus Ammoniumvanadat dargestellt, indem dieses langsam im Sauerstoffstrom auf  $550^\circ$  erhitzt und dann 6 Stunden bei dieser Temperatur geblüht wurde.

Die Komponenten wurden im Molverhältnis 1:1 durch zweistündiges Pulvern in der rotierenden Achatschale miteinander vermischt. Je 7 g des Gemisches wurden alsdann 6 Stunden im elektrischen Ofen im Sauerstoffstrom bei konstanten Temperaturen geblüht und im Vakuumexsikkator über Natronkalk und Calciumchlorid aufbewahrt. Ein Erhitzen einzelner Präparate über  $650^\circ$  ist nicht möglich, da  $\text{V}_2\text{O}_5$  bei  $658^\circ$  schmilzt.

### Aussehen der Präparate

Die erhitzten Mischungen zeigen bis  $400^\circ$  eine völlig gleiche orange Färbung. Beim Präparat  $450^\circ$  beginnend, setzt eine erst schwache, dann bis zum Präparat  $550^\circ$  immer stärker werdende Farbänderung nach Gelblichgrau ein und zeigt schon rein äußerlich dadurch den Beginn der Reaktion an.

Die Farbe vertieft sich bei den folgenden Präparaten  $600^\circ$  und  $650^\circ$  durch Sinterung und wahrscheinlich völligen Umsatz bis zum Gelbbraun.

### Bestimmung des Schüttvolumens

Von je 3 g der Mischungen wurde, wie es bei GUSTAV HÜTTIG und HERBERT KITTEL<sup>1)</sup> beschrieben ist, in geeichten Zentrifugengläschen das Volumen bestimmt, da sich aus der Stärke der Sinterung bzw. der Aufblähung Rückschlüsse auf den Beginn und das Ende der Reaktion ziehen lassen. Die Bestimmung geschah ohne (Abb. 1, I) und mit (Abb. 1, II) völlig gleichartigem Zentrifugieren in einer geschlossenen elektrischen Zentrifuge.

<sup>1)</sup> G. HÜTTIG u. H. KITTEL, Z. anorg. allg. Chem. **212** (1933), 209.



Die beiden Kurven, die die Abhängigkeit des Volumens von der Temperatur zeigen, haben einen völlig gleichartigen Verlauf. Nach anfänglichem sehr leichtem Anstieg bis etwa 250°, sinken sie bis 450° ab, um nach erneutem starken Ansteigen mit Erreichen eines Maximums bei 530° ab 550° stark abzufallen. Der Verlauf des ersten Teils der Kurven (bis 450°) läßt auf eine nur geringe Veränderung der Substanz, wahrscheinlich der Oberfläche, schließen, während die starke Aufblähung der Substanz ab 450°, wie schon beim Aussehen der Substanz beschrieben, auf starke Reaktion hindeutet. Der Abfall des Kurvenendes ist durch Sinterung und nahezu völligen Umsatz zur Verbindung zu erklären.

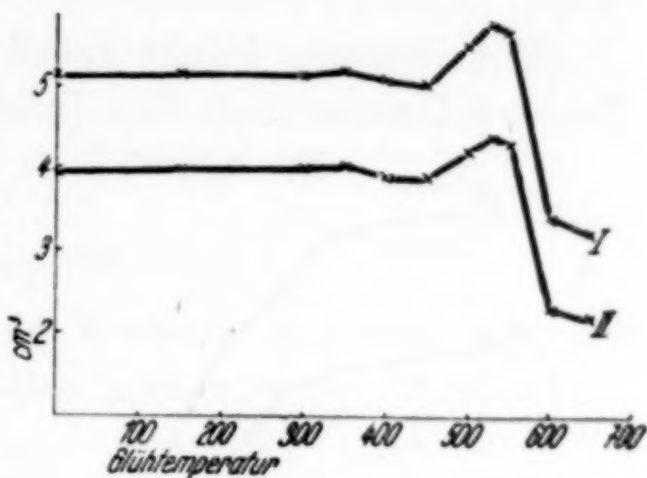


Abb. 1

Abhängigkeit des Schüttvolumens von der Glühtemperatur

### Wassersorption

Aus der Sorptionsfähigkeit der getemperten Mischungen für Wasserdampf und Farbstoffmoleküle lassen sich recht gute Schlüsse auf die bei einer Reaktion im festen Zustand auftretenden Zwischenzustände ziehen, da gerade aktive Oberflächenschichten und Zustände stärkerer Gitterunregelmäßigkeiten sich durch besonders hohe Aufnahmefähigkeit auszeichnen.

Die Versuche über die Hygroskopizität wurden in der nämlichen Weise, wie schon früher von WILHELM JANDER und GUSTAV HÜTTIG mit ihren Mitarbeitern<sup>1)</sup>, durchgeführt. In bedeckte Wägegläschen der gleichen Größe ( $d = 25$  mm) wurden gleiche Mengen (300 mg) der Präparate eingewogen. Diese wurden nun gleichzeitig offen in einen Exsikkator gebracht, der Schwefelsäure der Dichte 1,189 enthielt. Die Wasseraufnahme wurde nach verschiedenen Zeiten durch Wägen bestimmt. Die aufgenommene Wassermenge in Mol  $H_2O$  pro Mol Gemisch ist in Abhängigkeit von der Glühtemperatur in Abb. 2 (S. 108) aufgetragen.

Wie aus der Kurvenschar zu ersehen ist, nimmt das System  $MgO + V_2O_5$  so erhebliche Mengen Wasser auf, daß von einer reinen

<sup>1)</sup> G. HÜTTIG, PH. MEYER, H. KITTEL u. S. CASIRER, Z. anorg. allg. Chem. 224 (1935), 225; W. JANDER u. G. LEUTHNER, Z. anorg. allg. Chem. 241 (1937), 57.

Adsorption nicht mehr gesprochen werden kann. Vielmehr dürften drei verschiedene Faktoren den Kurvenverlauf beeinflussen, erstens die reine Adsorption, zweitens die Bildung von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  aus un-reagiertem  $\text{MgO}$  und drittens die Bildung eines Kristallwasser enthaltenen Vanadats, wie sie schon lange bekannt sind<sup>1)</sup>.

Für letzteren Punkt spricht neben der außerordentlich hohen Wasseraufnahme auch eine immer stärker werdende Aufhellung der

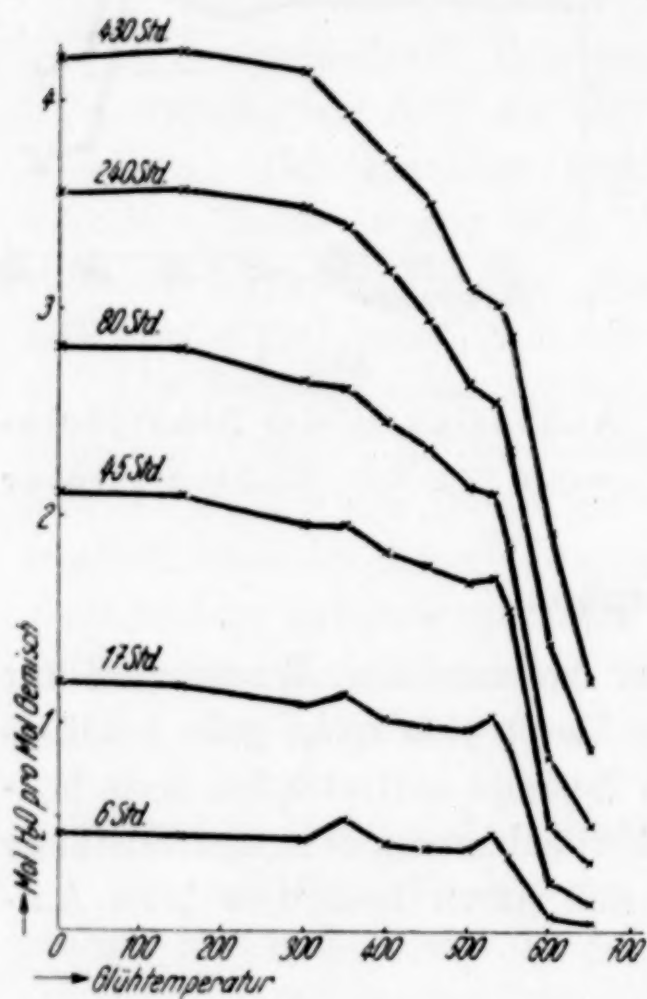


Abb. 2

Abhängigkeit der Hygroskopizität von der Glühtemperatur nach verschiedenen Zeiten

bei 350°. Dieses Gebiet erhöhter Sorptionsfähigkeit deutet auf eine sich vollziehende Oberflächenänderung hin, die nach WILHELM JANDER<sup>3)</sup> ihre Ursache in der Zwittermolekülbildung hat.

Das Absinken von 350—500° wäre dann auf eine Verfestigung dieser neuen Oberfläche zurückzuführen. Das bei 530° auftretende Maximum an Wasseraufnahme läßt auf den Reaktionsbeginn und

Farbe der Präparate nach Hellgelb während der Untersuchung. Zu Beginn ist vor allem die reine Adsorption für den Kurvenverlauf maßgeblich, während mit steigender Adsorptionszeit die zwei anderen Faktoren das Kurvenbild immer mehr beeinflussen, um es schließlich ganz zu bestimmen. Dies ist deutlich aus dem Vergleich der einzelnen Kurven gegeneinander zu entnehmen. Der Verlauf der zwei untersten Kurven wird hauptsächlich durch den reinen Adsorptionsvorgang bedingt. Sie sind daher für unseren Zweck besonders wichtig. Sie haben gleichen Verlauf und zeigen nach einem nur leichten Abfall bis 300°, der nach GUSTAV HÜTTIG<sup>2)</sup> durch eine geringe Abdeckung der Oberfläche hervorgerufen wird, ein erstes Maximum

<sup>1)</sup> z. B. S. SUGUIRA u. H. BECKER, J. chem. Soc. [London] 4 (35) 715.

<sup>2)</sup> G. HÜTTIG, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 41 (1935), 527.

<sup>3)</sup> W. JANDER, Angew. Chem. 47 (1934), 235.



durch diesen erneut hervorgerufene Veränderung der Oberfläche durch Bildung von noch ungeordnetem Vanadat schließen. Durch bessere Durchbildung des neugebildeten Vanadatgitters sinkt alsdann die Sorptionsfähigkeit bis zum Präparat 650° stark ab.

Nach längerer Wasseraufnahme verschwinden die Maxima immer mehr, so ist insbesondere das bei Präparat 350° bald eingeebnet, während das zweite auch noch bei Abbruch des Versuches, wenn auch nur als stark verdecktes Maximum, zu erkennen ist.

### Farbstoffsorption

Wie in vielen früheren Arbeiten WILHELM JANDERS, GUSTAV HÜTTIGS und ihrer Mitarbeiter<sup>1)</sup>, wurden auch hier die Oberflächeneigenschaften der Präparatreihe mit Hilfe der Farbstoffsorption qualitativ untersucht.

100 mg eines jeden Präparates wurden mit 20 cm<sup>3</sup> Farbstofflösung 2 Stunden auf der Schüttelmaschine bewegt. Nach Trennung von festen Anteilen durch Zentrifugieren wurden die Lösungen mit dem ZEISS'schen PULFRICH-Kolorimeter quantitativ kolorimetriert, und daraus die adsorbierte Farbstoffmenge bestimmt. Es wurden verwandt:

1. Eine  $1 \cdot 10^{-5}$  molare Lösung von Sudanrot III in getrocknetem thiophenfreiem Benzol (Abb. 3, I).

2. Eine  $1,5 \cdot 10^{-5}$  molare Lösung von Methylenblau in reinstem Methanol (Abb. 3, II).

3. Eine  $5 \cdot 10^{-5}$  molare Lösung von Kongorot in Wasser (Abb. 3, III).

Die Kurven zeigen grundsätzlich denselben Verlauf wie die untersten der Wassersorption, mit zwei ausgebildeten Maxima, wobei

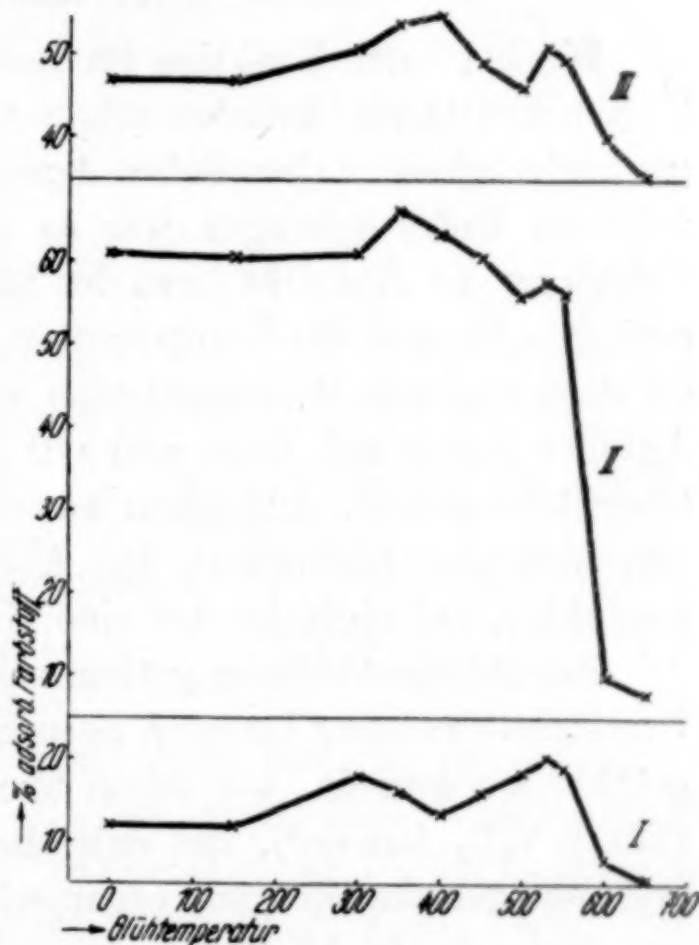


Abb. 3

Abhängigkeit der Sorptionsfähigkeit von der Glühtemperatur  
I Sudanrot II Methylenblau III Kongorot

<sup>1)</sup> z. B. W. JANDER u. W. SCHEELE, Z. anorg. allg. Chem. 214 (1933), 55; G. HÜTTIG u. P. KOLL, Kolloid-Z. 54 (1931), 140.

dasjenige bei 530° allen drei Farblösungen gemeinsam ist. Während bei der benzolischen Farbstofflösung das erste Maximum bei 300° auftritt, verschiebt es sich, wahrscheinlich mit steigendem Dipolmoment des Lösungsmittels, bei Alkohol zu 350° und Wasser zu 400°. Demgemäß treten die Minima auch bei verschiedener Glühtemperatur auf. Bei den Präparaten 600° und 650° sinkt die Sorptionsfähigkeit ab, was am deutlichsten bei der Methylenblaukurve ausgeprägt ist. Wie schon bei der Wassersorption festgestellt wurde, wird auch hier das erste Maximum durch eine reine Oberflächenveränderung hervorgerufen werden, während das zweite bei 530° von der durch den Beginn merklicher Reaktion bedingten Gitteränderung herrührt.

### Löslichkeitsversuche

Die bei einer Reaktion im festen Zustand auftretenden aktiven Zwischenzustände konnten schon häufig durch ihre anormale Lösegeschwindigkeit in chemischen Agenzien ermittelt werden<sup>1)</sup>. In diesen früheren Untersuchungen war es meist möglich, durch stufenweise Erhöhung der Basizität bzw. des Säurecharakters des Lösungsmittels geringste Mengen der Komponenten, oft nur wenige Molekülschichten, zu lösen und mit Mikromethoden nachzuweisen. Aus diesen gelösten Anteilen ließen sich dann sehr gut Schlüsse auf die Veränderung der Oberfläche ziehen. Außerdem war es häufig möglich, entsprechend der verschiedenen Löslichkeit der Ausgangsmaterialien oder des Endproduktes, auf einfache Art eine Umsatzbestimmung durchzuführen.

Sowohl die Ablösung geringer Oberflächenschichten als auch eine Umsatzbestimmung konnten beim System  $\text{MgO} + \text{V}_2\text{O}_5$  nicht durchgeführt werden, da, wie schon TAMMANN und KALSING am System  $\text{CaO} + \text{V}_2\text{O}_5$  fanden<sup>2)</sup>, das entstehende Vanadat in allen wäßrigen und den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln nahezu gleich gut und sehr leicht löslich war wie die aktiven Zwischenzustände. Man konnte daher hier nur erwarten, durch verschiedene Auflösungs- geschwindigkeiten in einem bestimmten Lösungsmittel irgendwelche Schlüsse ziehen zu können.

Nach vielen Versuchen gelangte eine 1/100 n Ammonrhodanidlösung zur Anwendung. Je 200 mg aller Präparate wurden gleichzeitig in der Kälte mit je 20 cm<sup>3</sup> Lösung 5 Minuten auf der Schüttelmaschine bewegt und anschließend 5 Minuten stehengelassen. Darauf

<sup>1)</sup> W. JANDER u. G. LEUTHNER, Z. anorg. allg. Chem. **241** (1939), 57; W. JANDER u. K. GROB, Z. anorg. allg. Chem. **245** (1940), 67.

<sup>2)</sup> G. TAMMANN u. H. KALSING, Z. anorg. allg. Chem. **149** (1925), 68.



wurde vom Ungelösten abfiltriert und 4 mal mit je 5 cm<sup>3</sup> destilliertem Wasser ausgewaschen.

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wurde nach TREADWELL<sup>1)</sup> mit Oxychinolin in essigsaurer Lösung, MgO ebenfalls mit Oxychinolin in ammoniakalischer Lösung gefällt, durch Filtertiegel abfiltriert und nach zweistündigem Trocknen bei 132° gewogen. Größter Wert wurde hierbei auf völlige gleichartige Behandlung aller Einzelpräparate gelegt, um in den einzelnen Reihen vergleichbare Ergebnisse zu erhalten.

Die Ergebnisse der Untersuchungen und quantitativen Bestimmungen der Lösegeschwindigkeiten der einzelnen Präparate, die in Abb. 4 sowohl für MgO als auch für V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> aufgetragen sind, können nicht durch eine reine Oberflächenlöslichkeit gedeutet werden, da schon ein hoher Prozentsatz der Präparate gelöst wurde.

Es ergeben sich in allen Fällen Maxima der Lösegeschwindigkeiten bei 350° und 600°. Das erste Gebiet großer Lösegeschwindigkeit ist bei MgO besser ausgebildet als bei V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und wäre, wie schon bei allen vorher genannten Untersuchungen festgestellt wurde, wohl durch Ausbildung der besonders leicht und schnell löslichen Zwitermoleküloberfläche zu deuten.

Das zweite Gebiet größter Löslichkeit tritt hier, wie es schon bei Untersuchungen von WILHELM JANDER und GEORG LEUTHNER<sup>2)</sup> nachgewiesen wurde, bei einer Temperatur auf (600°), bei der schon ein ganz beträchtlicher Umsatz zur endgültigen Verbindung vorliegt. Die Kristalle sind aber noch nicht gut ausgebildet, das gleicht sich erst beim Präparat 650° aus und führt dann zu einem starken Absinken der Lösegeschwindigkeit. Hierbei fällt das starke Ansteigen der Lösegeschwindigkeit des V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 600°, gegenüber dem beträchtlich geringeren des MgO, besonders auf. Man könnte vielleicht hieraus den Schluß ziehen, daß die Bildung des endgültigen Vanadats auf der MgO-Oberfläche durch Wanderung des V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> vor sich geht.

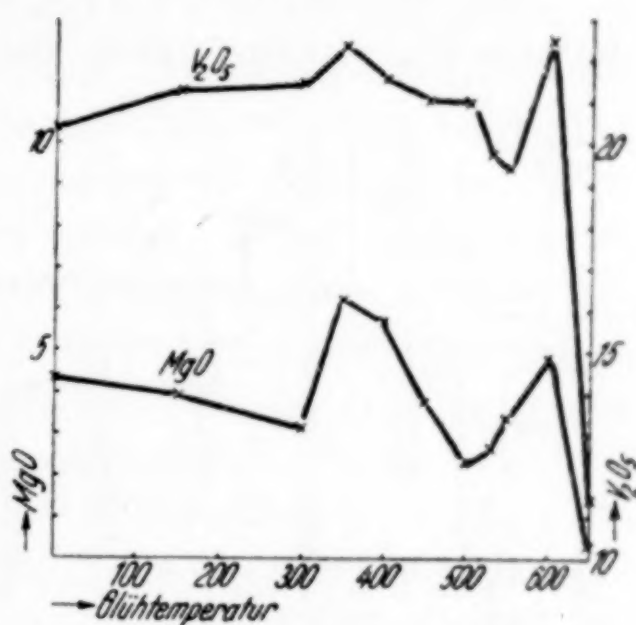


Abb. 4. Lösegeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Glühtemperatur

<sup>1)</sup> W. D. TREADWELL, Tabellen und Vorschriften zur quantitativen Analyse.

<sup>2)</sup> W. JANDER u. G. LEUTHNER, Z. anorg. allg. Chem. 241 (1939), 57.

## Die Katalysen

Eine Haupteigenschaft der bei den Reaktionen im festen Zustand auftretenden Zwischenzustände ist, außer der gesteigerten Sorptionsfähigkeit, die Aktivierung von Gasreaktionen, die Katalysierfähigkeit. Die Arbeitsmethoden sind hierbei je nach den angewandten Gasen und Gassystemen ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}/\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{SO}_2/\text{O}_2$  u. a. mehr) völlig verschieden. Grundsätzlich beruhen sie auf der Messung eines Umsatzes pro Zeiteinheit, unter Variation der Katalysentemperatur und der Verwendung der bei verschiedenen Temperaturen getemperten Präparate als Katalysatoren.

Das System  $\text{MgO} + \text{V}_2\text{O}_5$  wurde mit Hilfe der  $\text{SO}_2$ /Luftkatalyse untersucht. Voraussetzung für vergleichbare Katalysenwerte war

primär eine konstante Strömungsgeschwindigkeit und ein konstantes Mischungsverhältnis der beiden Ausgangskomponenten Luft und  $\text{SO}_2$ . Es wurde dies durch die in Abb. 5 wiedergegebene Apparatur erreicht.

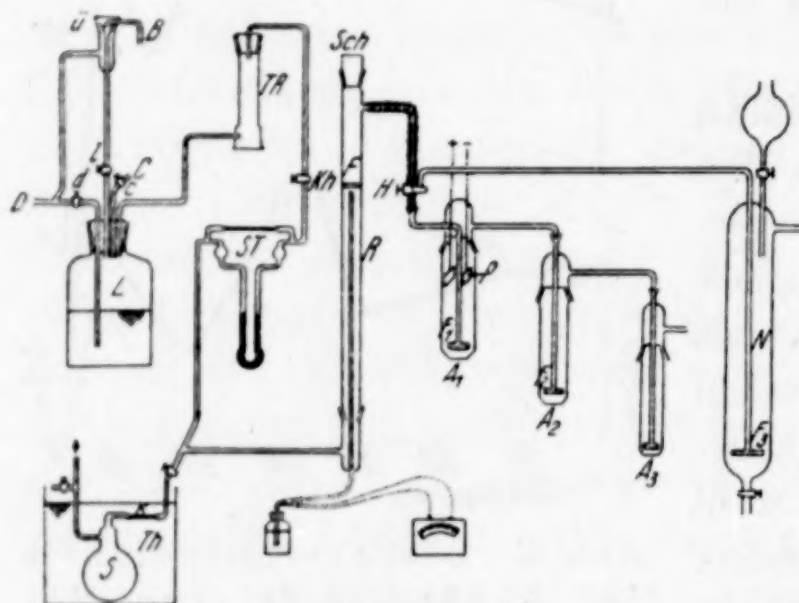


Abb. 5. Apparatur zur katalytischen Oxydation von  $\text{SO}_2$

Die Luft wurde bei C in die 60 Liter-Ballonflasche L eingepreßt und dadurch gleichzeitig das Wasser, das sich von vorhergehenden Katalysen in L befand, durch D entfernt. Nach Schließen der Hähne c und d, Öffnen des Hahnes l und Einfließenlassen von Wasser aus B konnte durch den Kapillarahahn Kh mit Hilfe des Strömungsmessers ST die gewünschte Strömungsgeschwindigkeit der im Trockenturm TR mit  $\text{CaCl}_2$  getrockneten Luft eingestellt werden. Die Genauigkeit der Strömungsgeschwindigkeit betrug  $\pm 10 \text{ cm}^3$  pro Stunde. Die aus der Flasche L austretende Luft wurde durch das von dem Überlauf Ü zutropfende Wasser ersetzt.

$\text{SO}_2$  wurde einer Bombe entnommen, mit Schwefelsäure getrocknet und in dem mit einem Überdruckventil versehenen Kolben S mit Eis kondensiert. Der Kolben S befand sich während der ganzen Versuche in dem mit Eiswasser beschickten-Thermostaten Th. Aus S strömte das  $\text{SO}_2$  durch eine sich ebenfalls im Thermostaten befindende Kapillare K



aus, die so lang war, daß die Strömungsgeschwindigkeit auf ein normales Maß herabgedrückt wurde. Nach ihrer Vereinigung traten die beiden Gase in das 80 cm lange und 3 cm weite Katalysatorrohr *R* ein, das sich in einem 75 cm langen, elektrisch geheizten Ofen befand (in der Apparatur nicht wiedergegeben). In  $\frac{2}{3}$  seiner Höhe trug *R* die Glasfritte *F*, auf die 1,5 g des jeweiligen Katalysators aufgebracht wurden, der mit einer 5 cm hohen Schicht von hochgeglühtem, katalytisch unwirksamem Quarzsand bedeckt war. Die Temperatur wurde mit einem Hoskins-Thermoelement gemessen, dessen heiße Lötstelle sich dicht unterhalb der Fritte *F* befand. Das Katalysatorrohr war mit einem Schliff *Sch* verschlossen, der, ebenso wie der Dreiweghahn *H*, mit einer Mischung von Paraffin und Graphit gedichtet war (Hahnfette wurden durch gebildetes  $\text{SO}_3$  zu sehr angegriffen). Das katalysierte Gemisch konnte bei *H* nach Bedarf durch das mit Schwefelsäure beschickte Niveaugefäß *N* ins Freie oder zur quantitativen Bestimmung durch die Adsorptionsgefäße  $A_1, 2, 3$  geleitet werden. Durch Änderung der in *N* über der Fritte  $F_3$  stehenden Flüssigkeitssäule konnten die Strömungswiderstände der beiden Austrittswege einander leicht angeglichen werden. Die quantitative Bestimmung der Gaszusammensetzung nach der Katalyse wurde folgendermaßen durchgeführt:

In  $A_1$  befanden sich etwa 70 cm<sup>3</sup> n/10-Jodlösung; in  $A_2$  etwa 10 cm<sup>3</sup> n/10  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung, in  $A_3$  destilliertes Wasser. Durch Zurücktitrieren des überschüssigen Jods mit Thiosulfatlösung konnte der Gehalt an  $\text{SO}_2$  und nach Zugabe einer Mischung von Kaliumjodid und Kaliumjodat und erneutem Titrieren mit Thiosulfat die Gesamtsäure ermittelt werden. Aus letzterer ließ sich dann das gebildete  $\text{SO}_3$  leicht errechnen. Um Verluste an  $\text{SO}_3$  durch Kondensation zu vermeiden, war das Gasaustrittsrohr mit einer Heizwicklung versehen, durch die die Austrittsgase bis zum Eintritt in das Absorptionsgefäß auf einer Temperatur von etwa 150° gehalten wurden. Da es sich gezeigt hatte, daß trotz der in  $A_1$  und  $A_2$  eingebauten Glasfritten  $F_1$  und  $F_2$  nicht alle entstehenden  $\text{SO}_3$ -Nebel absorbiert wurden, waren in  $A_1$  zwei Platinelektroden *P* eingeschmolzen, die durch einen Funkeninduktor aufgeladen wurden. Dadurch wurde ein sofortiges und quantitatives Niederschlagen der Nebel erreicht. Die Strömungsgeschwindigkeiten betrugen für  $\text{SO}_2$  0,61 Liter und für Luft 6,1 Liter pro Stunde. Die Messungen wurden jeweils bei einer Ofentemperatur von 250° begonnen und anschließend um 50° gesteigert, entweder bis zur Glüh-temperatur der Mischungen oder, bei höher geglühten Präparaten, bis 550°. Absorbiert wurde für jede Einzelmessung 6 Minuten.

Die ganzen Versuchsbedingungen waren bewußt so gewählt, daß der Umsatz weit unter dem errechneten Gleichgewicht bleiben mußte.

Zu Beginn der Katalyse nahm die Ausbeute an  $\text{SO}_3$  stets ab.

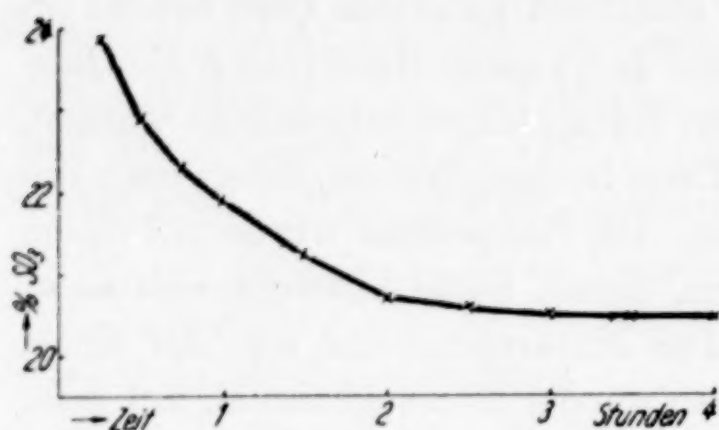


Abb. 6.  $\text{SO}_3$ -Bildung in Abhängigkeit von der Zeit

Nach etwa 2 Stunden erhielt man fast konstante Werte, wie es in Abb. 6 für das Präparat  $530^\circ$  bei einer Katalysentemperatur von  $500^\circ$  wiedergegeben ist. Dieses Absinken dürfte wohl darauf zurückzuführen sein, daß sich noch nicht das richtige Absorptionsgleichgewicht sowie die notwendige Sulfatbildung eingestellt hat.

Die Ergebnisse der systematischen Messungen sind in Abb. 7 und Abb. 8 zusammengestellt.

In Abb. 7 sind die erreichten Umsätze bei den einzelnen Ofentemperaturen ( $350^\circ$ ,  $400^\circ$ ,  $450^\circ$ ,  $500^\circ$ ) in Abhängigkeit von der Glüh-temperatur der Präparate aufgetragen. Aus leichtverständlichen Gründen konnten die Präparate im Höchstfall bis zu einer Temperatur untersucht werden, die unterhalb oder bei der ursprünglichen Vor-

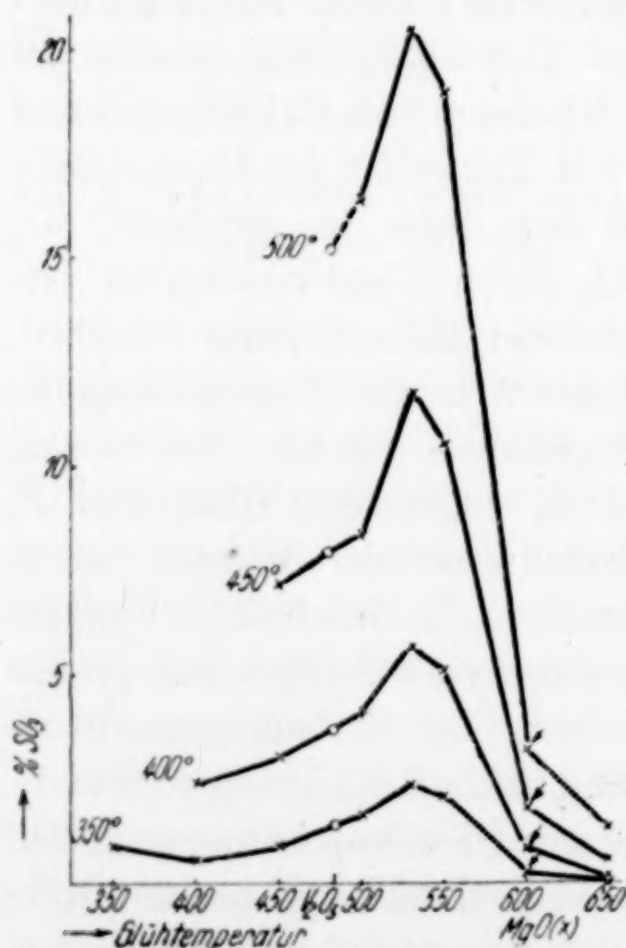


Abb. 7. Umsätze in Abhängigkeit von der Glüh-temperatur

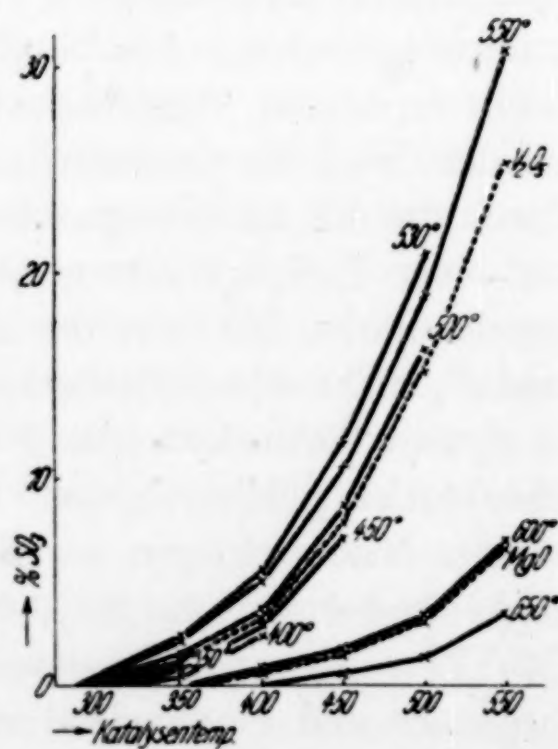


Abb. 8. Umsätze in Abhängigkeit von der Katalysentemperatur



erhitzung liegt. Dadurch war es nicht möglich, unterhalb des 350er Präparates Umsatzbestimmungen durchzuführen, da bei tieferen Temperaturen die Umsätze zu gering und dadurch nicht genau meßbar waren. Die unterste Kurve, die die Umsätze bei der Katalysentemperatur 350° angibt, zeigt beim 350°-Präparat einen höheren Umsatz als beim 400°-Präparat. Es hat sich also bei der Glühtemperatur von 350° ein nicht nur sorptiv starkes Maximum ausgebildet, sondern auch ein solches besonders guter Katalysierfähigkeit. Vom 400°-Präparat an steigt alsdann, wie es alle Kurven gleichartig zeigen, der Umsatz erst allmählich, dann steil zu einem jeweiligen Maximum bei 530° an, fällt darauf sehr steil zu den katalytisch fast unwirksamen Gemischen von 600 und 650° ab. Es ergibt sich also ein Maximum des Umsatzes bei 530° bei einer Ofentemperatur von 500°. Dieses dürfte, wie schon bei den Sorptionsuntersuchungen und beim Schüttvolumen festgestellt, der besonders aktiven Oberfläche bei Beginn der Verbindungsbildung zukommen, eine Feststellung, die bei vielen früheren Untersuchungen ebenfalls gemacht werden konnte. Es ist nun sehr interessant, sich des weiteren die Katalysierfähigkeit des MgO und des V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zu betrachten. Während das MgO etwa die Umsätze eines 600°-Präparates ergibt, käme dem V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ungefähr ein 480°-Präparat gleich. Die aktivsten Präparate der Mischungsreihe ergeben einen wesentlich höheren Umsatz als reines V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Sehr deutlich geht dies auch aus Abb. 8 hervor, die die Umsätze der verschieden getemperten Gemische in Abhängigkeit von der Ofentemperatur wiedergibt.

Tabelle 1

Präparat	$Q$	$\log C$
400	27000	(9,20)
450	17400	(6,10)
500	15200	(5,52)
530	13600	5,21
550	13600	5,16
600	13600	4,45
650	19000	(5,57)

Wichtige Schlüsse kann man weiterhin aus der Temperaturabhängigkeit ziehen. Berechnet man aus den Umsätzen mit Hilfe der ARRHENIUS'schen Formel

$$k = C \cdot e^{\frac{-Q}{RT}}$$

die scheinbare Aktivierungswärme, so findet man, daß sie bis zum

500°-Präparat sich stetig ändert (vgl. Tabelle 1). Das beweist eindeutig, daß in der Oberfläche des Mischkatalysators dauernd Veränderungen vor sich gehen. Von 530° an bis 600° bleibt die scheinbare Aktivierungswärme praktisch konstant, nur die Größe  $C$  ändert sich. Auch das stimmt mit unseren Vorstellungen gut überein. Denn nach dem Auftreten der ersten, noch fehlerhaften Kristalle besteht die Katalysatorfähigkeit im Zusammenwirken dieser mit noch vorhandenen unreaktierten Produkten. Die aktiven Stellen bleiben zwischen 530° und 600° also die gleichen, nur ihre Anzahl ändert sich. Erst wenn der größere Teil des Ausgangskomponenten verschwunden ist, bzw. die zuerst auftretenden fehlerhaften Kristalle in fehlerlose übergegangen sind, kann sich wieder  $Q$  ändern. Das ist hier beim 650°-Präparat der Fall.

### Röntgenuntersuchungen

Von allen Präparaten wurden Röntgenaufnahmen nach dem DEBYE-SCHERRER-Verfahren angefertigt. Dabei wurde eine Kamera

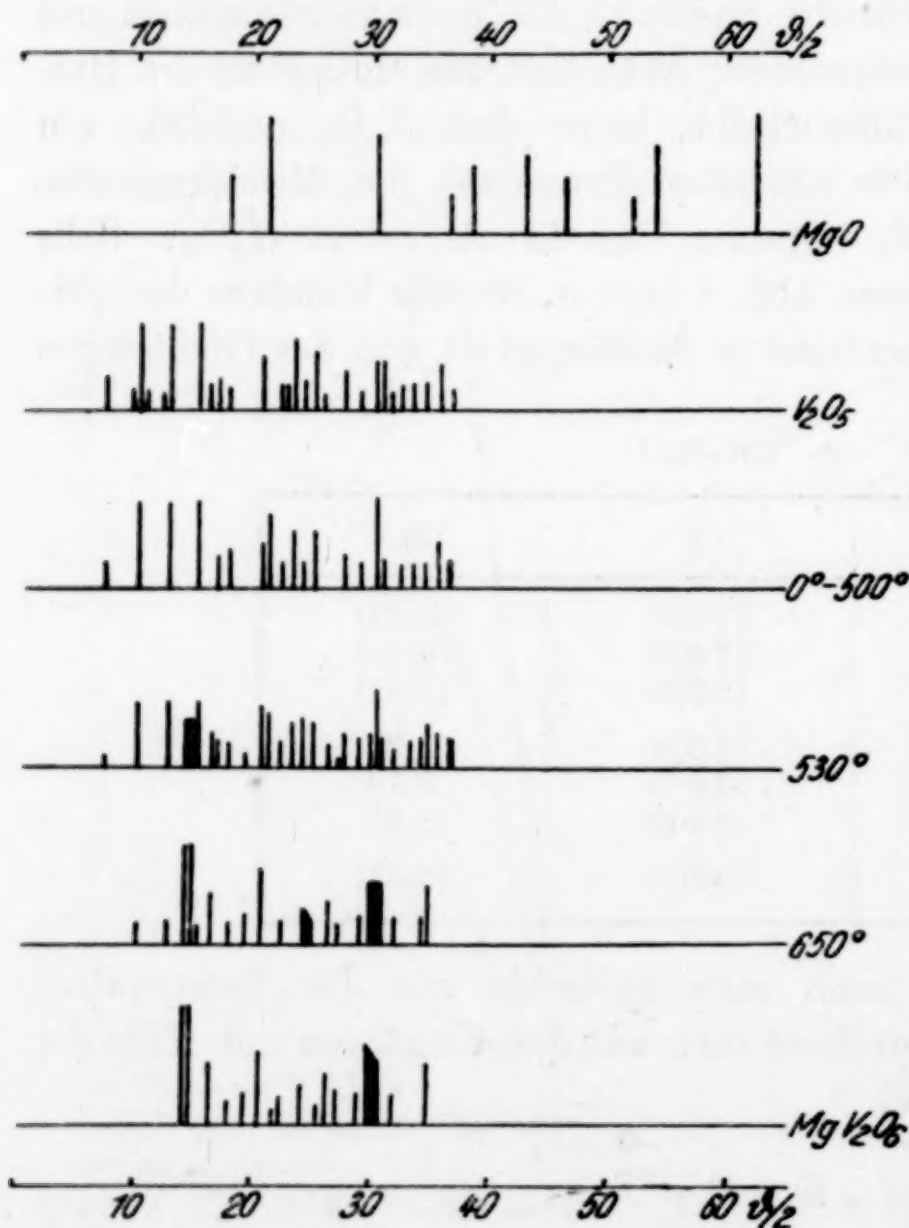


Abb. 9. Röntgenogramme  $\text{MgO} + \text{V}_2\text{O}_5$

vom Radius 57,3 mm benutzt. Die Substanzen befanden sich in Markkapillaren von gleichem Durchmesser. Benutzt wurde Cu-K $\alpha$ -Strahlung bei 19 mA und 35 kV. Die  $\beta$ -Strahlung war mit Nickelfolie ausgeblendet. Die Belichtungsdauer betrug 12 Stunden. Die starke Eigenstrahlung des Vanadins wurde durch Auflegen einer Nickelfolie auf den Film ausgefiltert.

Diese Aufnahmen dienten nur zur ersten Orientierung, sie sollten zeigen, wann die ersten Linien der neuen Verbindung auftreten. In



Abb. 9 sind auf der  $x$ -Achse die  $\vartheta$ -Werte der Röntgenogramme, auf der  $y$ -Achse die geschätzten Intensitäten der einzelnen Linien in verschiedenen Höhen aufgetragen. Die Aufnahmen der Präparate 0—500° waren vollkommen identisch. Aus dem Auftreten der Linien 14 und 15 (als Band) und der Linie 19,5 und 26,5 sowie aus der Intensitätsabnahme der Linien 10, 13 und 15,5 bei Präparat 530° erkennt man, daß hier die ersten Kristalle der neuen Verbindung vorhanden sind. Des weiteren kann man aus dem Vergleich der Aufnahme vom Präparat 650° mit der eines im Schmelzfluß bei 900° dargestellten Vanadats deutlich erkennen, daß beim Präparat 650° kaum mehr Anteile der Ausgangskomponenten vorhanden sind, daß also bei 650° praktisch die Reaktion zu Ende verlaufen ist.

### Zusammenfassung

Betrachtet man die Ergebnisse der gesamten Untersuchungen, so erhält man einen recht guten Überblick über den Verlauf der Reaktion  $\text{MgO} + \text{V}_2\text{O}_5$  im festen Zustande.

Nach einer schwachen Abdeckungsperiode bis 300° bildet sich bei 350° eine sorptiv und katalytisch besonders wirksame Oberfläche aus, die durch Zwittermolekülbildung verursacht sein dürfte. Eine Verfestigung dieser Oberfläche bis 450° führt alsdann zum Absinken der obengenannten Eigenschaften. Mit dem Auftreten der ersten Kristalle der Verbindung bei 530° geht eine erneute Aktivierung der Oberfläche symbat, die mit steigendem Umsatz zur Verbindung und Verfestigung des neugebildeten Gitters wieder verschwindet. Bei 650° ist die Reaktion nahezu völlig beendet.

Alle Erscheinungen lassen sich also ausgezeichnet durch die theoretischen Vorstellungen über die aktiven Zwischenzustände bei einer Umsetzung in fester Phase erklären.

**Frankfurt a. Main,** Institut für anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Juli 1941.

## Bemerkung zur Kristallstruktur des $\text{Cu}_3\text{N}$ <sup>1)</sup>

Von ROBERT JUZA

Mit 2 Abbildungen im Text

Vor einiger Zeit haben wir über die Kristallstruktur des  $\text{Cu}_3\text{N}$  berichtet<sup>2)</sup>. Es war zwischen zwei Atomlagen zu entscheiden:

I. Cu:  $(\frac{1}{2} 0 0, 0 \frac{1}{2} 0, 0 0 \frac{1}{2})$  N:  $(0 0 0)$

II. Cu:  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$  N:  $(0 0 0)$

Der Vergleich der für diese beiden Atomlagen berechneten Intensitäten mit den fünfstufig geschätzten Intensitäten der Pulverauf-

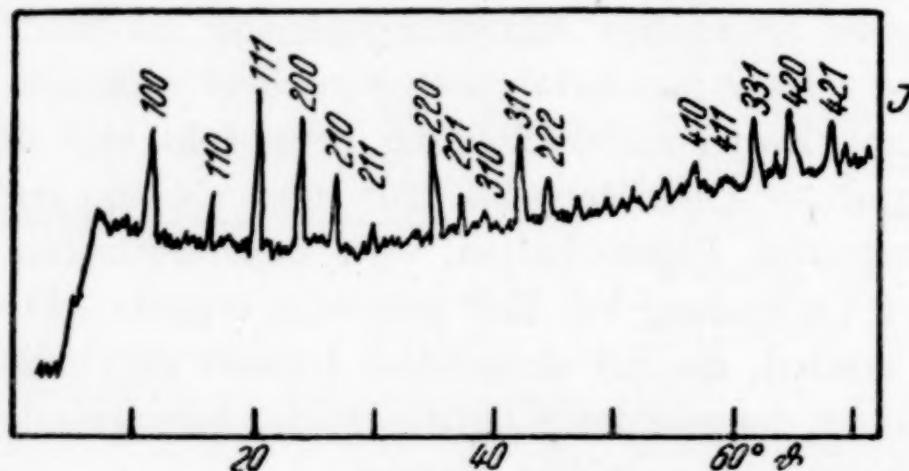


Abb. 1. Photometerkurve

nahmen hat die Entscheidung zugunsten der Atomlage I veranlaßt. Es ist so das  $\text{Cu}_3\text{N}$  dem  $\text{ReO}_3$ ,  $\text{DO}_9$ -Typ, antiisomorph.

In den Strukturberichten<sup>3)</sup> wird darauf hingewiesen, daß der Verlauf der beiden berechneten Intensitätskurvenzüge bis auf geringe

<sup>1)</sup> XI. Mitteilung der Reihe „Metallamide und Metallnitride“. X. Mitteilung: R. JUZA u. H. HAHN, Z. anorg. allg. Chem. **244** (1940), 133.

<sup>2)</sup> R. JUZA u. H. HAHN, Z. anorg. allg. Chem. **239** (1938), 282. In Ergänzung zu dieser Arbeit sei noch das Folgende mitgeteilt: Die Darstellung der von uns verwendeten  $\text{Cu}_3\text{N}$ -Präparate aus Kupferfluorid und Ammoniak ist von Herrn Dipl.-Chem. W. STUMPF mit großer Sorgfalt im Rahmen eines „Literaturpräparates“ ausgearbeitet worden. Die aus den Veröffentlichungen nicht ersichtliche zeitliche Reihenfolge der Durchführung unserer bisher veröffentlichten Nitridarbeiten ist folgende:  $\text{Zn}_3\text{N}_2$ ,  $\text{GaN}$ ,  $\text{InN}$ ,  $\text{Cd}_3\text{N}_2$ ,  $\text{Cu}_3\text{N}$  u.  $\text{Ge}_3\text{N}_4$ .

<sup>3)</sup> K. HERRMANN, Strukturbericht VI (1938), 67.



Abweichungen sehr ähnlich ist und eine Zuordnung zum  $\text{D O}_9$ -Typ nicht so sicher ist, daß die Aufnahme in dem Strukturbericht als Nachtrag für erforderlich erachtet wird.

Da die Röntgenfilme selbst eine sehr viel eindeutigere Zuordnung ermöglichten als die seinerzeit mitgeteilte fünfstufige Schätzung, wurden nunmehr einige  $\text{Cu}_3\text{N}$ -Filme photometriert, eines dieser Diagramme ist in Abb. 1 wiedergegeben. In Tabelle 1 sind ferner

Tabelle 1  
Intensitäten von  $\text{Cu}_3\text{N}$

Nr.	hkl	Int. <sub>ber. I</sub>	Int. <sub>ber. II</sub>	Schwärzung
1	100	2,4	0,7 <sub>5</sub>	4,3
2	110	0,6	0,6	1,5
3	111	3,5	5,0 <sub>5</sub>	7,0
4	200	2,4 <sub>5</sub>	2,4 <sub>5</sub>	4,6
5	210	1,0	0,3 <sub>5</sub>	2,4
6	211	0,2	0,2	0,5
7	220	1,5	1,5	4,0
8	221,300	0,4 <sub>5</sub>	0,1 <sub>5</sub>	1,4
9	310	0,1	0,1	0,5
10	311	1,3 <sub>5</sub>	1,9	3,6
11	222	0,5 <sub>5</sub>	0,5 <sub>5</sub>	1,8
12	320	0,2 <sub>5</sub>	0,1	— <sup>1)</sup>
13	321	0,1 <sub>5</sub>	0,1 <sub>5</sub>	— <sup>1)</sup>
14	400	0,4	0,4	— <sup>1)</sup>
15	410,322	0,5	0,1 <sub>5</sub>	1,4
16	411,330	0,1	0,1	0,2
17	331	1,2 <sub>5</sub>	1,8	2,5
18	420	1,9 <sub>5</sub>	1,9 <sub>5</sub>	4,5
19	421	0,6 <sub>5</sub>	0,2	2,0

die für die Atomlagen I und II berechneten Intensitäten angegeben<sup>2)</sup>. In der letzten Kolonne sind die Schwärzungen, die Flächeninhalte der Dreiecke, die jedem Maximum der Photometerkurve entsprechen, aufgeführt. Schließlich bringt Abb. 2 eine graphische Darstellung der Schwärzungen und der für die beiden Atomlagen berechneten Intensitäten.

<sup>1)</sup> Im Photometerdiagramm gegen den Untergrund nicht genau zu vermessen.

<sup>2)</sup> Die Berechnung der Intensitäten erfolgte nach der Gleichung

$$J = A \cdot H \cdot S^2 \cdot \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin^2 \vartheta \cos \vartheta}. \quad \text{Bei der Berechnung des Absorptionsfaktors } A$$

wurde die Schüttdichte des Präparates eingesetzt; in der Veröffentlichung R. JUZA u. H. HAHN, Z. anorg. allg. Chem. **239** (1938), 282, wurde die Röntgendichte verwendet. Einige Druckfehler und ein störender Zeichenfehler in dieser Veröffentlichung wurden bereits von R. JUZA u. H. HAHN, Z. anorg. allg. Chem. **241** (1939), 172, berichtigt.

Es sei auf folgende Linienpaare hingewiesen

(100) — (110); (210) — (211); (410), (322) — (411), (330).

Von Anordnung II wird für diese Linienpaare Intensitätsgleichheit gefordert, während die Röntgenaufnahmen und die Photometerdiagramme starke Intensitätsunterschiede erkennen lassen und sich

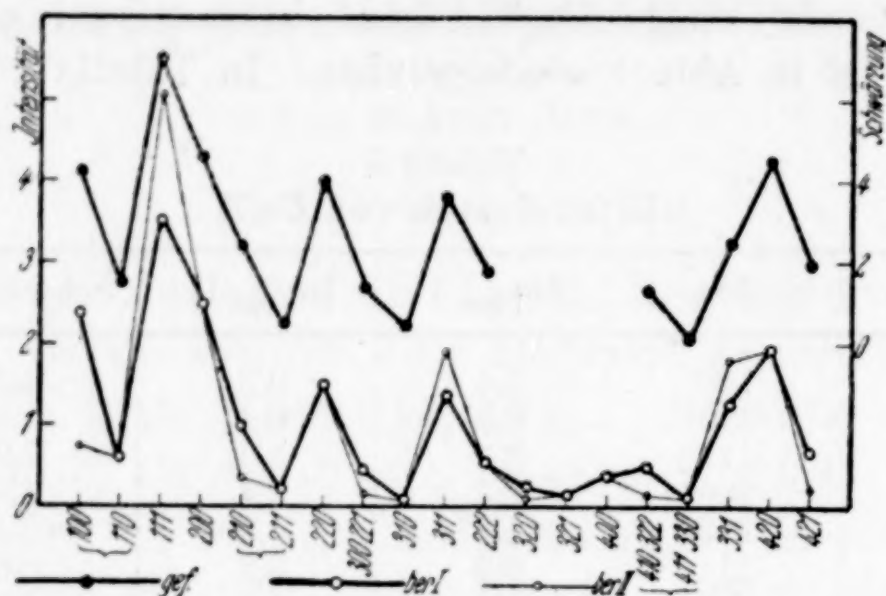


Abb. 2. Beobachtete und berechnete Intensitäten

somit eindeutig den für Anordnung I berechneten Werten anschließen. Auch in anderer Hinsicht ist die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den für Anordnung I berechneten Intensitäten sehr gut.

### Zusammenfassung

In Ergänzung zu einer früheren Strukturbestimmung wird eine Photometerkurve eines  $\text{Cu}_3\text{N}$ -Pulverdiagrammes mitgeteilt, die eine eindeutige Zuordnung des  $\text{Cu}_3\text{N}$  zu dem  $\text{DO}_9$ -Typ gestattet.

Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeitsreihe. Ferner danke ich Herrn Dr. H. ZAHN, Heidelberg, für die Photometrierung der Aufnahmen, und Herrn Dr. H. NOWOTNY, Stuttgart, für die Durchsicht und Beurteilung der Diagramme.

**Heidelberg, Chemisches Institut der Universität.**

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Juli 1941.



## Röntgenuntersuchung von Calcium/Wismutoxychloriden und -oxybromiden

VON LARS GUNNAR SILLÉN UND ANNA STINA GJÖRLING-HUSBERG

Mit 1 Abbildung im Text

In der letzten Zeit ist eine Reihe von Oxyhalogenidtypen entdeckt worden, die durchweg tetragonale Schichtengitter bilden. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, diese Verbindungen vorläufig nach der Art der Halogenschichten zu benennen: In den  $X_1$ -,  $X_2$ - und  $X_3$ -Verbindungen treten nur einfache<sup>1)</sup> bzw. doppelte<sup>2)</sup> bzw. 3fache<sup>3)</sup> Halogenschichten auf. In den  $X_1X_2$ -,  $X_1X_1X_2$ -<sup>4)</sup>,  $X_2X_3$ - und  $X_2X_2X_3$ -Verbindungen<sup>3)</sup> wechseln zwei Arten von Halogenschichten regelmäßig ab. — Wir haben nach weiteren derartigen Verbindungen in den Systemen Ca-Bi-O-Cl und Ca-Bi-O-Br gesucht. Dabei wurden neue Vertreter der Typen  $X_3$ ,  $X_2X_3$  und  $X_1X_1X_2$  gefunden.

### Darstellung

Aus praktischen Gründen wurde, wie bei früheren Untersuchungen, nur nach solchen Phasen gesucht, die im Gleichgewicht mit einem Überschuß von geschmolzenem  $CaX_2$  stehen können. Dem entsprechend wurden zu dem im Vakuumofen über  $P_2O_5$  getrockneten  $CaX_2$   $BiOX$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $CaO$  oder Mischungen dieser Stoffe gefügt. Nach dem Erhitzen und Erkalten unter bestimmten Zeit- und Temperaturbedingungen wurde der Überschuß von  $CaX_2$  mit absolutem Äthanol gewegewaschen und der unlösliche Rückstand, der im allgemeinen aus Oxyhalogeniden bestand, in PHRAGMÉN-Pulverkammern untersucht.

Wegen der hohen Schmelzpunkte von  $CaCl_2$  und  $CaBr_2$  (etwa 770° C) war es nicht möglich, in Röhrchen von Supremaxglas (Höchst-

<sup>1)</sup> L. G. SILLÉN, Z. anorg. allg. Chem. **242** (1939), 41.

<sup>2)</sup> F. A. BANNISTER u. M. H. HEY, Min. Mag. **24** (1935), 49. — L. G. SILLÉN, Svensk Kem. Tidskr. **53** (1941), 39.

<sup>3)</sup> L. G. SILLÉN, Z. anorg. allg. Chem. **246** (1941), 331.

<sup>4)</sup> L. G. SILLÉN, Z. anorg. allg. Chem. **246** (1941), 115.

temperatur etwa 700° C) zu arbeiten. Die Proben wurden deshalb teils in evakuierten Quarzröhrchen, teils in Porzellantiegeln dargestellt. Beide Verfahren hatten Nachteile. Im allgemeinen wurden aus praktischen Gründen nur ziemlich enge Quarzrohre (Durchmesser etwa 3 mm) verwandt. Wegen des ungünstig großen Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen wurde die Zusammensetzung des Rohrinhaltes durch Silikatbildung an den Quarzwänden erheblich verändert. In Porzellantiegeln war zwar dieser Einfluß kleiner, dagegen verdampfte  $\text{BiCl}_3$  oder  $\text{BiBr}_3$ ; die Bromidschmelzen wurden außerdem durch den Luftsauerstoff unter Entwicklung von  $\text{Br}_2$  etwas oxydiert.

Die endgültige Zusammensetzung eines Präparates konnte aus diesen Gründen nur sehr grob vorausbestimmt werden. Damit hing es zusammen, daß beim System Ca-Bi-O-Cl einige Male zufälligerweise Spuren einer neuen Phase auftraten, daß aber unsere Versuche, diese Phase nochmals, wenn möglich in reinerer Form darzustellen, erfolglos waren. Obgleich in jedem System 25—40 Präparate mit wechselnder Anfangszusammensetzung, Höchsttemperatur, Erhitzungs- und Erhaltungsdauer dargestellt wurden, ist das Phasenverzeichnis aus diesem Grunde hier sicherlich weniger vollständig als bei den früheren Untersuchungen über die Systeme Sr-Bi-O-Br, Cd-Bi-O-Cl und Cd-Bi-O-Br.

Eine zusätzliche Schwierigkeit war die Zersetzlichkeit der entstandenen Verbindungen durch Wasser. Wir mußten deshalb den Überschuß von Calciumhalogenid mit absolutem Alkohol anstatt mit Wasser wegwaschen. Der Rückstand wurde für die Pulveraufnahmen mit Celluloselack auf einen Papierstreifen geklebt. Bei kleinen Ausbeuten wurde das Filtrierpapier (GOOCH-Tiegel) mit anhaftendem Pulver mit Lack überstrichen und in die Kamera gebracht.

Am beständigsten waren die Calcium/Wismutoxychloride. Von der  $\text{X}_3$ -Phase konnte z. B. ein vorher im Vakuum getrockneter Kristall ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen so lange in der Zimmerluft aufbewahrt werden, daß wir gute WEISENBERG-Aufnahmen machen konnten. Dieselbe Phase zerfiel aber schnell bei Berührung mit kaltem Wasser. Die Oxybromide scheinen gegen Feuchtigkeit empfindlicher zu sein. Bei Versuchen, in gleicher Weise Calcium/Wismutoxyjodide darzustellen, deuteten die Pulveraufnahmen darauf hin, daß schon der kleine Wassergehalt des absoluten Äthanols weitgehende Zersetzung verursacht hatte. Das System Ca-Bi-O-J wurde deshalb zurückgestellt.



### Das System Ca-Bi-O-Cl

In diesem System traten 2 Phasen auf, die offenbar mit den sogenannten  $X_3$ - und  $X_2X_3$ -Phasen im System Cd-Bi-O-Cl<sup>1)</sup> isomorph sind. BiOCl (mit  $X_2$ -Schichten) konnte natürlich ebenfalls erhalten werden. Dazu wurden noch 3 Phasen zufälligerweise beobachtet, von denen keine mit Sicherheit den Oxyhalogeniden mit tetragonalen Schichtengittern zugeschrieben werden konnte. Es ist durchaus möglich, daß sie Kieselsäure enthalten.

### Calcium/Wismutoxychlorid $X_3$

hatte in mehr als 25 Proben dieselben Gitterdimensionen,  $a = 3,897 \text{ \AA}$ ,  $c = 21,69 \text{ \AA}$ . Die Gitterkonstanten waren in fünf genau gemessenen Proben innerhalb der Fehlergrenzen gleich, kleine Schwankungen um diesen Wert wurden nicht beobachtet. Dagegen erschienen in zwei einzelnen Proben große Abweichungen: in der einen wurde  $a = 3,888 \text{ \AA}$ ,  $c = 21,53 \text{ \AA}$ , in der anderen  $c = 21,42 \text{ \AA}$  gemessen<sup>2)</sup>.

Die Zusammensetzung der Phase dürfte in Analogie zu der isomorphen Cadmiumverbindung  $\text{Ca}_{2-3x} \text{Bi}_{1+2x} \text{O}_2\text{Cl}_3$  sein. Der unbekannte Parameter  $x$  war demnach aus einer Calcium- oder Wismutanalyse unmittelbar abzuleiten.

Zur Analyse wurden Proben durch Zusammenschmelzen von  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  mit im Vakuumofen getrocknetem  $\text{CaCl}_2$  in evakuierten Quarzrohren (Durchmesser etwa 7 mm) dargestellt. Nach Waschen mit Äthanol und Trocknen über  $\text{CaCl}_2$  wurde auf Ca und Bi analysiert<sup>3)</sup>.

Die aus den gefundenen Gehalten von Ca und Bi berechneten  $x$ -Werte unterschieden sich aber erheblich. Die Proben wurden dann mikroskopisch untersucht, wobei wir unter den Kristallplatten der  $X_3$ -Phase Nadelchen (Ca-Silikat?) beobachteten. Von dieser Beimischung hatten wir in den Pulveraufnahmen keine Spur bemerkt.

Neue Proben wurden dargestellt, bei denen dem  $\text{CaCl}_2$  eine Mischung von  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  und 0,5 BiOCl zugegeben wurde. Jetzt war

<sup>1)</sup> L. G. SILLÉN, Z. anorg. allg. Chem. **246** (1941), 331.

<sup>2)</sup> Die genaue Länge der  $a$ -Achse konnte hier wegen der starken Kristallorientierung nicht ermittelt werden, es wurden fast nur 001- und 101-Interferenzen beobachtet.

<sup>3)</sup> Die Probe wurde in HCl gelöst. Wismut wurde mit  $\text{H}_2\text{S}$  gefällt und abfiltriert und als  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  gewogen. Aus dem Filtrat wurde Calcium als Oxalat gefällt und gewogen.

eine Beimengung weder mit dem Mikroskop noch mit Pulveraufnahmen nachweisbar. Die Ca- und Bi-Analysen ergaben hier denselben  $x$ -Wert, 0,25, was ebenfalls auf die Abwesenheit fremder Phasen deutet.

% Bi	$x$	% Ca	$x$
62,6	0,253	9,9	0,253
62,5	0,251	10,0	0,249

Aber auch wenn die exakte Übereinstimmung zufällig wäre, kann der Fehler in  $x$  kaum mehr als 0,05 betragen; eine größere Genauigkeit ist für die Berechnung der Atomlagen nicht nötig.

Diese Proben mit  $x$  etwa 0,25 hatten alle die gewöhnlichen Gitterdimensionen  $a = 3,897 \text{ \AA}$ ,  $c = 21,69 \text{ \AA}$ . Es ist schwierig, etwas über die Zusammensetzung der beiden Proben mit kleineren  $c$ -Achsen zu sagen. In der isomorphen Cadmiumverbindung nimmt  $c$  bei sinkendem  $x$  ab; die  $c$ -Achse bei  $x = 0,25$  ist aber dort soviel niedriger ( $21,08 \text{ \AA}$ ), daß man nicht unbedingt auf gleichen Gang von  $x$  mit  $c$  schließen kann. Im Gegenteil spricht für einen höheren  $x$ -Wert bei den beiden abweichenden Calciumproben der Umstand, daß bei ihrer Darstellung ein großer Überschuß von  $\text{BiOCl}$  gegen  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  verwandt wurde, so daß man eigentlich die  $\text{X}_2\text{X}_3$ -Phase oder sogar  $\text{BiOCl}$  hätte erwarten können.

Zur genauen Bestimmung der Atomlagen wurde mit einem Kristall aus einer der Proben mit  $x = 0,25$  eine WEISSENBERG-Aufnahme der  $h0l$ -Interferenzen gemacht. Bei der Berechnung der Strukturfaktoren wurde von vornherein angenommen, daß, wie bei der isomorphen Cadmiumverbindung, die Metallatomlage 2(b) nur unvollständig besetzt ist und daß sie kein Wismut, sondern nur Calcium enthält. Die berechneten und beobachteten Intensitäten stimmen bei den Parameterwerten  $z = 0,195 \pm 0,002$ ,  $z_x = 0,373 \pm 0,008$  gut überein; in Tabelle 1 wird  $I_{\text{beob.}}$  mit  $I_{\text{ber.}} = 50 (F/4f_{\text{Me}})^2$  verglichen.

Die vollständige Kristallstruktur wäre somit<sup>1)</sup>:

$D_{4h}^{17} - I 4/mmm (000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}) +$			
$4 \text{ Me } \begin{pmatrix} 2+4x\text{Bi} \\ 2-4x\text{Ca} \end{pmatrix}$		in 4(e)	$\pm(00z) \quad z = 0,195 \pm 0,002 \quad (0,194 \pm 0,001)$
$2-2x\text{Ca}$		in 2(b)	$00\frac{1}{2}$
4	Cl	in 4(e)	$z_x = 0,373 \pm 0,008 \quad (0,385 \pm 0,005)$
2	Cl	in 2(a)	000
4	O	in 4(d)	$0\frac{1}{2}\frac{1}{4} \frac{1}{2}0\frac{1}{4}$

<sup>1)</sup> Abb. vgl. L. G. SILLÉN, Z. anorg. allg. Chem. **246** (1941), 115.



Tabelle 1

Berechnete und beobachtete Intensitäten in einer WEISSENBERG-Aufnahme von Calcium/Wismutoxychlorid  $X_3$  ( $CuK_\alpha$ -Strahlung)

00l						10l					
l	ber.	beob.	l	ber.	beob.	l	ber.	beob.	l	ber.	beob.
4	5	s	18	42	s+	1	2	s-	15	27	s
6	17	m	20	38	s+	3	23	m	17	13	s-
8	8	s	22	0	—	5	66	st	19	1	—
10	53	m+	24	0	—	7	33	m	21	44	s
12	11	s	26	47	s+	9	1	—	23	67	s+
14	0	—	28	(43)	$\beta$ ss	11	31	s-	25	21	s-
16	70	m				13	36	s			

Die Atomabstände in Å wären demnach die folgenden (die entsprechenden Zahlen für Cadmium/Wismutoxychlorid  $X_3$  sind in Klammern beigelegt):

Me — 4 O, O — 4 Me	2,24 (2,26)	O — 4 O	2,76 (2,74)
Me — 4 Cl, Cl — 4 Me	3,17 (3,20)	O — 4 Cl, Cl — 4 O	3,31 (3,43)
Ca — 4 Cl, Cl — 4 Ca	2,76 (2,74)	Cl — 4 Cl	3,90 (3,87)
Ca — 2 Cl, Cl — 1 Ca	2,76 (2,42)		3,90 (3,65)

Die kursivgedruckten Zahlen hängen nur von den gemessenen  $\alpha$ -Achsen ab; sie sind also von den  $z$ -Parametern unabhängig und auf 0,01 Å genau.

Obwohl die Unterschiede meistens innerhalb der geschätzten maximalen Fehler liegen, dürfte der in der Tabelle zum Ausdruck kommende Unterschied zwischen den Calcium- und Cadmiumverbindungen sicher sein. Am auffälligsten ist es, daß in jedem Verbands von 3 Halogenschieden die beiden äußersten bei der Calciumverbindung auseinandergerückt sind, wodurch die  $c$ -Achse größer wird, und daß ferner alle Abstände Ca—Cl „normal“ werden (im  $CaCl_2$  beträgt der Abstand Ca—Cl 2,70—2,77 Å)<sup>1)</sup>. Da der Radius des  $Ca^{2+}$ -Ions nur um einige Hundertstel Å größer ist als der des  $Cd^{2+}$ , darf wohl der Unterschied der kräftigeren Polarisierung bei der Cd-Verbindung zugeschrieben werden.

### Calcium/Wismutoxychlorid $X_2X_3$

wurde nie völlig rein erhalten; da in verschiedenen Darstellungen die Art und Menge der Verunreinigungen wechselten, war es aber nicht

<sup>1)</sup> A. K. VAN BEVER u. W. NIEUWENKAMP, Z. Krist. 90 (1935), 374. Strukturbericht, Band 3, S. 31.

schwierig, die Linien fremder Phasen zu beseitigen. Die Kantenlängen der Grundzelle wurden zu  $a = 3,889 \text{ \AA}$ ,  $c = 36,38 \text{ \AA}$  bestimmt. Die  $c$ -Achse ist innerhalb der Fehlergrenzen gleich der Summe  $c(X_3) + 2c(X_2) = 36,38 \text{ \AA}$ . Für die Zellenvolumina gilt  $V(X_2X_3) = 550,2 \text{ \AA}^3$ ,  $V(X_3) + 2V(X_2) = 551,0 \text{ \AA}^3$ . Das Achsenverhältnis  $c/a = 9,35$  ist nahezu das gleiche wie bei der isomorphen Cd-Verbindung ( $c/a = 36,06/3,871 = 9,32$ ); die Pulveraufnahmen der beiden Phasen sind dementsprechend auffallend ähnlich.

Die Formel ist  $\text{Ca}_{2-3x} \text{Bi}_{3+2x} \text{O}_4 \text{Cl}_5$ ; über den Wert von  $x$  ließ sich vorläufig nichts aussagen, da für eine Analyse genügend definierte Präparate nicht vorlagen.

Die Atomlagen konnten annähernd vorausgesagt werden durch Aufeinanderlagern von Schichten aus den einfachen  $X_2$ - und  $X_3$ -Strukturen, wie dies in früheren Arbeiten ausführlich beschrieben wurde<sup>1)</sup>. Auf diese Weise ermittelten wir die Metallparameter  $z_1 = 0,115\text{--}0,116$ ,  $z_2 = 0,316\text{--}0,321$  und die Chlorparameter  $z_{x1} = 0,220$ ,  $z_{x2} = 0,424$ .

Tabelle 2

Berechnete und beobachtete Intensitäten in Pulveraufnahmen von Calcium-Wismutoxychlorid  $X_2X_3$  ( $\text{CrK}_\alpha$ -Strahlung)

$l$	$I_{\text{ber.}}$		$00l$	$20l$	$22l$	$I_{\text{ber.}}$		$11l$	$31l$	$l$	$I_{\text{ber.}}$		$10l$	$21l$	$30l$
	c)	d)				c)	d)				c)	d)			
0	172	183		s	sss	157	167	m	(sss)	1	1	2	—	(m—)	—
2	5	7		—	—	3	5	sss	—	3	1	2	—	—	—
4	18	24		sss	—	10	14	s+	—	5	44	55	s	s—	—
6	5	6		(sss)	—	1	2	(s)	—	7	8	10	(ss)	sss	—
8	0	0		—	—	0	0	—	—	9	63	78	m	s	sss
10	28	33	st	(st)	—	44	49	s+	(sss)	11	39	45	s	(s)	—
12	3	4	(s)	—	—	4	5	sss	—	13	2	2	(st)	(s)	—
14	20	29	m	—	—	31	42	(m)	—	15	2	2	sss	(sss)	—
16	45	53	(st)	(s)	sss	59	69	m	—	17	2	3	ss	—	—
18	8	8	m	—	—	11	12	sss	—	19	48	59	st	s	—
20	16	20	st	(sss)	—	28	33	(m)	—	21	49	59	st	m	—
22	1	0	—	—	—	1	1	—	—	23	4	4	s	—	—
24	7	9	(m)	—	—	2	3	(s)	—	25	35	46	st	—	—
26	53	61	st	—	—	41	48	m	—	27	2	2	sss	—	—
28	22	24	ss	—	—	24	19	(s)	—	29	2	2	ss	—	—
30	92	114	m	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

<sup>1)</sup> L. G. SILLÉN, Z. anorg. allg. Chem. **246** (1941), 115, 331.



Wir berechneten nun die Strukturfaktoren für  $00l$ ,  $10l$  und  $11l$  mit den Metallparametern  $z_1 = 0,115$ ,  $z_2 = 0,318$  unter vier verschiedenen Annahmen: a)  $x = 0,25$ , kein Ca in  $z_2$ , b)  $x = 0,25$ , kein Ca in  $z_1$ , c)  $x = 0,25$ , gleichviel Ca in  $z_1$ - und  $z_2$ -Punkten, d)  $x = 0,50$ , also Ca weder in  $z_1$  noch in  $z_2$ . Bei Interferenzen mit niedrigen  $l$ -Werten sollte der Strukturfaktor  $F$  von kleinen Verschiebungen der  $z$ -Parameter sehr wenig geändert werden, so daß hier der Einfluß der Metallverteilung rein hervortritt. Es war aber schwierig, zwischen den Möglichkeiten a)–d) zu entscheiden, da die Unterschiede klein sind. Mit a) scheint  $F(118)$  etwas zu groß zu werden, während b)  $F(112)$  etwas zu klein macht. Wir wollen deshalb diese beiden Möglichkeiten für unwahrscheinlich, aber keineswegs völlig ausgeschlossen halten.

Die Strukturfaktoren wurden auch mit allen 12 Kombinationen von c) oder d),  $z_1 = 0,115$  oder  $0,116$  und  $z_2 = 0,316$ ,  $0,318$  oder  $0,321$  berechnet. Die beste Übereinstimmung wurde erhalten mit d),  $z_1 = 0,116$  und  $z_2 = 0,316$  (Tabelle 2,  $I_{\text{ber.}} = 25 (F/4f_{\text{Me}})^2$ ). Die beiden anderen  $z_2$ -Werte können ziemlich sicher ausgeschlossen werden; die beobachteten Intensitäten erlauben uns aber nicht sicher,  $z_1 = 0,115$  oder c) abzulehnen.

Der Abstand zwischen zwei benachbarten Metallatomschichten wäre mit diesen Parametern etwa  $2,48 \text{ \AA}$ . Der entsprechende Abstand in  $\text{Ca-Bi-O-Cl}$ ,  $X_3$  mit  $x = 0,25$  ist  $2,38 \text{ \AA}$ , im  $\text{BiOCl}$   $2,50 \text{ \AA}$ . Hieraus könnte man, wie bei  $\text{Cd-Bi-O-Cl}$ ,  $X_2X_3$ , schließen, daß  $x$  nicht weit von  $0,50$  liegt, bei welcher Zusammensetzung die  $z_1$ - und  $z_2$ -Punkte kein Wismut enthalten.

Die vollständige Kristallstruktur wäre demnach:

$$\begin{array}{llll}
 D_{4h}^{17} - I 4/mmm & (000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}) + \\
 \left. \begin{array}{l} 6 + 4x \text{ Bi} \\ 2 - 4x \text{ Ca} \end{array} \right\} & \text{in } \begin{array}{l} 4(e) \\ 4(e) \end{array} & \pm (00z) & \begin{array}{l} z_1 = 0,116 \\ z_2 = 0,316 \end{array} \\
 2 - 2x \text{ Ca} & \text{in } 2(b) & 00\frac{1}{2} & \\
 4 \text{ Cl} & \text{in } 4(e) & & z_{x1} = 0,220 \\
 4 \text{ Cl} & \text{in } 4(e) & & z_{x2} = 0,424 \\
 2 \text{ Cl} & \text{in } 2(a) & 000 & \\
 8 \text{ O} & \text{in } 8(g) & \pm (0\frac{1}{2}z, \frac{1}{2}0z) & z_0 = 0,150
 \end{array}$$

Die Unsicherheit der Metallparameter wird auf höchstens  $0,002$ , die der Chlorparameter auf etwa  $0,005$  geschätzt. Der Parameter  $x$  dürfte zwischen  $0,25$  und  $0,50$  liegen, vielleicht etwas näher an  $0,50$ .

### Das System Ca-Bi-O-Br

In diesem wurden außer BiOBr ( $X_2$ -Schichten) nur zwei definierte Phasen beobachtet, deren Pulverphotogramme durch tetragonale Zellen erklärt werden konnten: 1) raumzentriert tetragonal,  $a = 3,91 \text{ \AA}$ ,  $c = 28,8_4 \text{ \AA}$ , 2) einfach tetragonal,  $a = 3,91_5 \text{ \AA}$ ,  $c = 20,7 \text{ \AA}$ . Die erste Phase scheint einem bisher unbekannten Strukturtypus zu gehören. Die  $c$ -Achse der zweiten Phase ist die bei einer  $X_1X_1X_2$ -Verbindung erwartete, und bei geeigneter Wahl der Metallverteilung lassen sich die Intensitäten in den Pulveraufnahmen befriedigend mit einer  $X_1X_1X_2$ -Struktur erklären. Es kann aber nicht völlig ausgeschlossen werden, daß die zweite Phase mit der ersten verwandt ist: wird 1) mit Y bezeichnet, so würde 2)  $X_1Y$  sein.

Hohe Temperatur sowie Verschiebung der Zusammensetzung gegen BiOBr hin schienen das Auftreten von 1) zu fördern. Die Pulveraufnahmen waren öfters unscharf mit kräftiger Hintergrundschwärzung. Ihre Deutung war dadurch erschwert, daß die kräftigsten Linien der beiden Phasen (107—105, 110—110, 0014—0010 usw.) fast zusammenfallen, da  $a_1 \approx a_2$  und  $c_1/c_2 \approx 7/5$  ist. Auch die kräftigsten Linien der durch Zersetzung mit Wasser erhaltenen Produkte fallen an fast dieselben Stellen. Bei einigermaßen scharfen Aufnahmen gelang es, die beiden Phasen durch die Verschiedenheit der inneren Abstände in den Linienpaaren 110—112 und 200—202 bei 1), 110—111 und 200—201 bei 2) eindeutig zu unterscheiden.

Unsere Versuche, von irgendeiner der Phasen Kristalle hinreichender Größe für WEISSENBERG-Aufnahmen darzustellen, waren vergeblich. Analysen schienen wenig versprechend, da die Verbindungen empfindlich gegen Feuchtigkeit waren und da ferner in den immer sehr feinkörnigen Proben beträchtliche Mengen sowohl von Zersetzungsprodukten als auch von Silikaten sein konnten, ohne in den Pulveraufnahmen deutlich hervorzutreten.

Die  $c$ -Achse der Verbindung 1) entspricht etwa der für eine  $X_1X_2$ -Phase  $\text{CaBi}_3\text{O}_4\text{Br}_3$  erwarteten. Mit einer solchen Struktur schien es aber unerklärlich, daß die Intensitäten der Pulverlinien 110 und 112, 200 und 202, 220 und 222 in vielen Proben paarweise fast gleich sind. Mit irgendwelcher Verteilung der Metallatome in einer  $X_1X_2$ -Struktur rechneten wir für die  $hk2$ -Interferenzen eine viel niedrigere Intensität auf. Eine Kristallorientierung, die genügend groß wäre, um den Unterschied zu erklären, ist aus den Pulveraufnahmen nicht zu



schließen. Eine Schichtenfolge  $X_1X_1X_2X_2$ , die übrigens nicht raumzentriert wäre, kann die Intensitäten der  $hk2$ -Interferenzen ebenfalls nicht erklären. Übrige Kombinationen der bekannten Halogenschichtungen  $X_1$ ,  $X_2$  und  $X_3$  scheiden aus, da sie mit der gefundenen  $c$ -Achse unvereinbar scheinen.

Wir haben auch einige bisher nicht angetroffene Strukturen geprüft. Mit 4fachen Halogenschichten, die jeweils eine Me-Schicht enthalten, oder mit abwechselnd doppelten und 3fachen Metallschichten und  $X_1$ -Schichten wurde bei geeigneter Wahl der Metallverteilung etwas bessere Übereinstimmung für die  $hk2$ -Interferenzen erhalten. Da aber, wie oben erwähnt, weder WEISSENBERG-Aufnahmen noch Analysen zur Verfügung standen, wollten wir nicht einen ganz neuen Strukturtypus mit vielen Parametern nur auf (nicht sehr gute) Pulveraufnahmen begründen.

**$\text{CaBi}_2\text{O}_3\text{Br}_2$  (?)**. Bei der Verbindung 2) wurden kleine Schwankungen der Kantenlängen beobachtet, die wahrscheinlich mit der Kristallgröße in Zusammenhang stehen: In den Pulveraufnahmen einer Probe war die Kleinheit der Kristallplatten daraus ersichtlich, daß fast kein Orientierungseffekt auftrat, sowie daraus, daß die  $00l$ -Interferenzen und alle Linien mit hohem  $l$  verbreitert und dadurch geschwächt waren. In dieser Probe wurde  $a = 3,915 \text{ \AA}$ ,  $c = 20,75 \text{ \AA}$  bestimmt. Eine zweite Probe gab einen kräftigen Orientierungseffekt ( $00l$  verstärkt,  $hk0$  geschwächt) und viel schärfere  $00l$ -Interferenzen, obgleich noch keine Aufspaltung in  $\alpha_1$ - und  $\alpha_2$ -Linien beobachtet wurde. Hier wurde  $c = 20,67 \text{ \AA}$  erhalten; die  $a$ -Achse ließ sich wegen der Orientierung nicht genau ermitteln, dürfte aber nicht um viel von  $3,915 \text{ \AA}$  verschieden sein. Andere Präparate gaben mittlere  $c$ -Achsen.

Für die Berechnung der Atomlagen in einer  $X_1X_1X_2$ -Verbindung  $\text{CaBi}_2\text{O}_3\text{Br}_2$  brauchten wir die Schichtenabstände in der entsprechenden  $X_1$ -Verbindung ( $\text{CaBiO}_2\text{Br}$ ). Diese Verbindung konnte zwar nicht dargestellt werden, aber ihre Struktur ließ sich durch Vergleich mit den bekannten Verbindungen  $\text{CdBiO}_2\text{Br}^1$ ) und  $\text{SrBiO}_2\text{Br}^2$ ) ermitteln. (Der Ionenradius von  $\text{Cd}^{2+}$  ist wenig kleiner als der von  $\text{Ca}^{2+}$  — beide etwa  $1,0 \text{ \AA}$  —, der von  $\text{Sr}^{2+}$  ist größer, etwa  $1,2 \text{ \AA}$ .) Die  $c$ -Achse von  $\text{CaBiO}_2\text{Br}$  wurde zu  $c(X_1X_1X_2) - c(X_2) = 12,64 \text{ \AA}$  angenommen (bei  $\text{CdBiO}_2\text{Br}$   $12,49$  ( $12,62$ )  $\text{ \AA}$ , bei  $\text{SrBiO}_2\text{Br}$   $12,74 \text{ \AA}$ ), und der Abstand

<sup>1)</sup> L. G. SILLÉN, Z. anorg. allg. Chem. **246** (1941), 331.

<sup>2)</sup> L. G. SILLÉN, Z. anorg. allg. Chem. **246** (1941), 115.

zwischen zwei benachbarten Metallschichten zu 2,26 Å (bei  $\text{CdBiO}_2\text{Br}$  2,26, bei  $\text{SrBiO}_2\text{Br}$  2,27).

Hiermit waren die Atomlagen der gedachten  $X_1$ -Verbindung festgelegt, und die  $X_1X_1X_2$ -Struktur konnte nun durch Aufeinanderlagern von  $X_1$ - und  $X_2$ -Schichten (aus  $\text{BiOBr}$ ) vorausgesagt werden. Wir erhielten die Metallparameter  $z_1 = 0,055$ ,  $z_2 = 0,250$ ,  $z_3 = 0,637$ , die Bromparameter  $z_{x1} = 0,440$ ,  $z_{x2} = 0,847$  und den Sauerstoffparameter  $z_0 = 0,307^1$ .

Mit diesen Atomlagen wurden die Strukturfaktoren für  $00l$ ,  $11l$  und  $10l$  berechnet unter sieben verschiedenen Annahmen über die Verteilung der Calcium- und Wismutionen, nämlich: die Ca-Ionen befinden sich nur in a)  $z_1$ , b)  $z_2$ , c)  $z_3$  oder gleichmäßig verteilt über d)  $z_2$  und  $z_3$ , e)  $z_1$  und  $z_3$ , f)  $z_1$  und  $z_2$ , g)  $z_1$ ,  $z_2$  und  $z_3$ . Eine Entscheidung zwischen diesen Möglichkeiten durch die Intensitäten der Pulverlinien wurde dadurch erschwert, daß viele Linien, deren Intensitäten von Bedeutung wären (z. B. die meisten  $10l$  mit niedrigen  $l$ ) überdeckt waren, und zwar entweder durch andere  $\text{CrK}\alpha$ - oder durch  $\text{CrK}\beta$ -Linien, oder schließlich durch Linien, die vom Papier und vom Celluloselack herrührten. Dazu kam die Abnahme der Intensitäten mit steigendem  $l$  durch Verbreiterung.

Von den möglichen Anordnungen a)–g) gab d) und auch c) leidliche Übereinstimmung, die durch eine Kombination von c) und d) (z. B. 35% des Ca in  $z_2$ , 65% in  $z_3$ ) noch etwas verbessert werden könnte. Jede der anderen Metallverteilungen konnte aus mehreren Gründen ausgeschlossen werden, z. B. dadurch, daß die berechneten Intensitäten von  $111$  zu klein im Verhältnis zu  $110$ ,  $112$ ,  $113$  und  $114$  waren, oder daß  $006$  im Vergleich zu  $007$  oder  $009$  im Vergleich zu  $008$  zu klein ausfiel. Kleine Änderungen der  $z$ -Parameter können an diesen Unstimmigkeiten nichts ändern.

In Tabelle 3 sind die berechneten Intensitäten in zwei Proben verschiedener Kristallorientierung mit den berechneten Werten von  $25(F/2f_{\text{Bi}})^2$  für c), d) und e) zusammengestellt. (Verteilung e), die bei  $\text{SrBi}_2\text{O}_3\text{Br}_2$  die beste Übereinstimmung gab, ist hier ausgeschlossen.) Die bei d) noch vorhandenen Unstimmigkeiten könnten durch kleine Änderungen der Atomlagen oder der Metallverteilung beseitigt werden. Wegen der Spärlichkeit des Beobachtungsmaterials verzichten wir aber darauf und schlagen die folgende Struktur unverändert vor:

<sup>1)</sup> Auf die kleinen Unterschiede zwischen diesen Parametern und den für  $\text{SrBi}_2\text{O}_3\text{Br}_2$  angegebenen sollte kein Gewicht gelegt werden. Sie überschreiten nicht die angegebenen Fehlergrenzen (0,003).



Tabelle 3

Berechnete und beobachtete Intensitäten in Pulveraufnahmen von  $\text{CaBi}_2\text{O}_3\text{Br}_2$  ( $\text{CrK}_\alpha$ -Strahlung)

$l$	$I_{\text{ber.}}(00l)$			$00l$	$20l$	$22l$	$I_{\text{ber.}}(11l)$			$11l$
	e)	c)	d)				e)	c)	d)	
0	123	123	123		m ss	(s) (s)	95	95	95	m s
1	0	12	5		(s) —	— —	0	11	4	s ss
2	7	1	1		sss —	(sss) —	5	0	2	sss —
3	6	3	11		(sss) (s)	(ss) —	0	0	3	(sss) —
4	3	17	0		(ss) (sss)	— —	1	11	0	sss —
5	1	0	1		(s) (ss)	— —	3	0	2	(ss) (m)
6	15	33	8	sss m	(ss) (s —)		27	49	18	ss sss
7	1	1	7	— ss	— —		6	4	16	sss —
8	8	1	1	(s) (s)	(ss) (sss)		12	0	0	sss (s)
9	7	17	21	ss m	ss —		11	23	28	(s) ss
10	152	165	149	m st	(s) ss		199	215	196	m s
11	1	8	1	(sss) s	(ss) —		1	7	0	(ss) (sss)
12	5	6	1	(sss) (sss)			4	5	1	— —
13	2	2	1	— —			0	0	1	(s) (s)
14	0	2	6	— ss			0	2	6	(s +) (m)
15	13	1	8	(s) (s)						

$l$	$I_{\text{ber.}}(10l)$			$10l$	$21l$
	e)	c)	d)		
1	8	27	3	(sss) (sss)	sss —
2	3	1	10	— —	(sss) (sss)
3	8	0	1	(sss) —	(ss) (s —)
4	2	16	11	(m) (m)	(m) (s)
5	205	209	205	st m +	m ss
6	0	9	1	(s) (s)	(ss) (sss)
7	5	2	1	sss ss	sss —
8	1	0	2	(ss) (sss)	— —
9	0	6	2	(sss) —	— —
10	7	0	4	(ss) (sss)	— —
11	45	62	35	(ss) s —	
12	2	3	10	sss sss	
13	11	0	0	— (ss)	
14	19	29	40	(s) s	
15	134	144	129	s + m	

Berechnete Intensitäten:  $25(F/4f_{\text{Bi}})^2$ ; für  $l = 0$   $12,5 (F/4f_{\text{Bi}})^2$  (halber Flächenhäufigkeitsfaktor!). Beobachtete Intensitäten in Proben schwacher (links) und kräftiger (rechts) Kristallorientierung. Dicke Linien: Grenzen der Winkelgebiete verschiedener Pulverkameras. Bei eingeklammerten Werten, etwa (s), kann wegen Überlagerung mehrerer Linien von der betreffenden Linie nur gesagt werden, daß ihre Intensität  $\leq s$  ist.

$D_{4h}^7 - P 4/nmm$ 

2Bi in 2 (c)	$00z, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\bar{z}$	$z_1 = 0,055$
Ca + Bi in 2 (c)		$z_2 = 0,250$
Ca + Bi in 2 (c)		$z_3 = 0,637$
2Br in 2 (c)		$z_{x1} = 0,440$
2Br in 2 (c)		$z_{x2} = 0,847$
4O in 4 (f)	$\pm (0\frac{1}{2}z, \frac{1}{2}0z)$	$z_0 = 0,309$
2O in 2 (a)	$0\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}00$	

Der größte Teil der Calciumionen in  $\text{CaBi}_2\text{O}_3\text{Br}_2$  scheint also in den  $z_2$ - und  $z_3$ -Punkten zu liegen, wobei  $z_3$  etwas bevorzugt ist. In  $\text{SrBi}_2\text{O}_3\text{Br}_2$  liegen die Strontiumionen in  $z_1$  und  $z_3$  (auch hier vielleicht

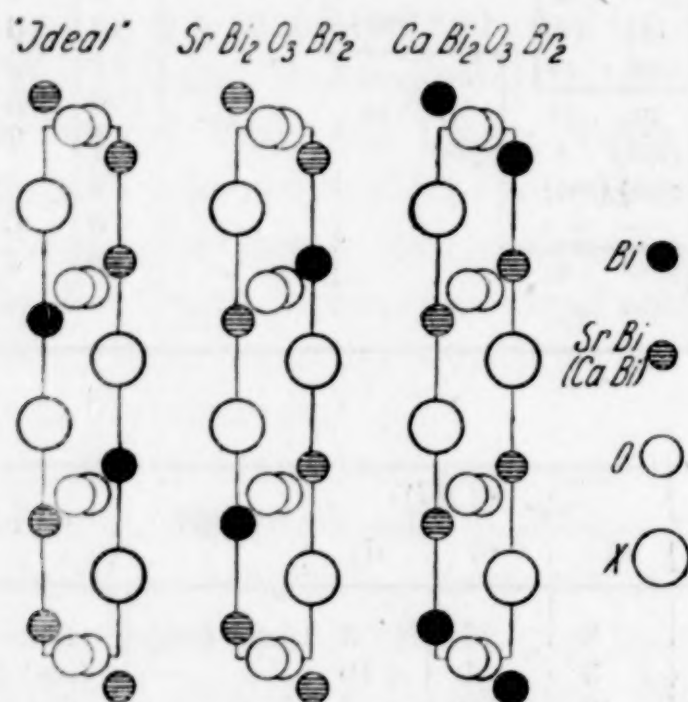


Abb. 1. Verteilung der zwei- und dreiwertigen Kationen in den  $\text{X}_1\text{X}_1\text{X}_2$ -Verbindungen  $\text{SrBi}_2\text{O}_3\text{Br}_2$  und  $\text{CaBi}_2\text{O}_3\text{Br}_2$  unter Annahme möglichst gleichmäßiger Ladungsverteilung berechnet („ideal“) und tatsächlich aus den Röntgenintensitäten ermittelt. Vertikale: Gittergeraden  $00z$  und  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}z$ . Dazwischen Sauerstoffionen auf  $0\frac{1}{2}z$  und  $\frac{1}{2}0z$ .

vorzugsweise in  $z_3$ ). In beiden Fällen besteht eine Abweichung von der zweiten PAULINGschen Regel<sup>1)</sup> über die gleichmäßige Verteilung der Ladungen, demzufolge die 2wertigen Kationen in  $z_1$  und  $z_2$  liegen sollten, während die  $z_3$ -Punkte, die den doppelten Halogenschichten am nächsten liegen, nur  $\text{Bi}^{3+}$  enthalten sollten (Abb. 1). Auch bei den  $\text{X}_1\text{X}_2$ -Verbindungen  $\text{SrBi}_3\text{O}_4\text{Cl}_3$  und  $\text{SrBi}_3\text{O}_4\text{Br}_3$  wurde früher beobachtet, daß die 2wertigen Kationen den doppelten Halogenschichten benachbart liegen.

<sup>1)</sup> L. PAULING, J. Amer. chem. Soc. 51 (1929), 1010.



Schließlich soll bemerkt werden, daß auch die bei der Behandlung der Calcium/Wismutoxychloride und -bromide mit Wasser entstehenden Zersetzungsprodukte tetragonale Struktur zu haben scheinen, und zwar mit  $a = \text{etwa } 3,9 \text{ \AA}$ . Die  $hk0$  waren ziemlich scharf und änderten ihre Lagen bei zunehmender Zersetzung nur wenig. Dazu traten verwaschene Linien auf, die auf eine raumzentriert tetragonale Zelle mit  $c = 4,0\text{--}4,1 \text{ \AA}$  deuteten. Die letztgenannten Linien hängen wohl irgendwie damit zusammen, daß in den  $X_1$ - und  $X_2$ -Oxyhalogeniden (und in allen Strukturen, die durch ihre Kombination entstehen) die schweren (Metall- und Halogen-) Atome zusammen angenähert ein raumzentriert tetragonales Gitter mit  $c \approx 4 \text{ \AA}$  bilden.

Die Metall-Sauerstoffschichten, die die gemeinsame  $a$ -Achse etwa  $3,9 \text{ \AA}$  einer Reihe von Verbindungen verursachen, werden also bei der Zersetzung vorläufig beibehalten. Es liegt außerhalb des Zieles unserer Arbeit, zu untersuchen, in welchem Grade Halogen- und Sauerstoffionen hier durch Hydroxyl ersetzt sind und wie die Halogen- (Hydroxyl-) Schichten angeordnet sind. Vielleicht hat man es mit ähnlichen Zuständen teilweiser Unordnung zu tun, wie sie FEITKNECHT<sup>1)</sup> bei basischen Halogeniden (mit Dreieckgittern) gefunden hat.

### Zusammenfassung

In den Systemen Ca-Bi-O-Cl und Ca-Bi-O-Br wurden tetragonale Phasen beobachtet, die mit früher beschriebenen Schichten-oxyhalogeniden verwandt sind.

Für Calcium/Wismutoxychlorid  $X_3$ ,  $\text{Ca}_{2-3x} \text{Bi}_{1+2x} \text{O}_2 \text{Cl}_3$  ( $x$  etwa 0,25) wurde die Analyse und vollständige Strukturbestimmung ausgeführt. Die Atomabstände unterscheiden sich etwas von denen im isomorphen Cadmium/Wismutoxychlorid  $X_3$ , was auf die verschiedene Polarisation zurückgeführt wird.

Die Atomlagen von Calcium/Wismutoxychlorid  $X_2X_3$ ,  $\text{Ca}_{2-3x} \text{Bi}_{3+2x} \text{O}_4 \text{Cl}_5$  wurden durch Aufeinanderlagern von Schichten der bekannten  $X_2$ - und  $X_3$ -Strukturen vorausgesagt, wobei befriedigende Übereinstimmung mit den beobachteten Gitterdimensionen und Intensitäten erhalten wurde.

Zwei tetragonale Calcium/Wismutoxybromide wurden beobachtet. Das eine scheint einem bisher unbekannten Strukturtypus zu gehören, das andere ist wahrscheinlich eine  $X_1X_1X_2$ -Verbindung,

<sup>1)</sup> Z. B. W. FEITKNECHT, Helv. chim. Acta 22 (1939), 1928.

$\text{CaBi}_2\text{O}_3\text{Br}_2$ . Um mit den berechneten Atomlagen befriedigende Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Intensitäten zu erhalten, muß man eine Verteilung der Ca- und Bi-Ionen untereinander annehmen, die nicht eine möglichst gleichmäßige Ladungsverteilung gibt. Ähnliches ist früher bei Strontium/Wismutoxyhalogeniden beobachtet worden.

Die Verbindungen werden durch Wasser zersetzt, wobei andere tetragonale Phasen mit fast unveränderter  $a$ -Achse entstehen.

*Stockholm, Institut für allgemeine und anorganische Chemie der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Juli 1941.



## Die Verbindungen $\text{BaBiO}_2\text{Cl}$ und $\text{BaBiO}_2\text{Br}$

VON LARS GUNNAR SILLÉN UND ANNA STINA GJÖRLING-HUSBERG

Im Zusammenhang mit der voranstehenden Arbeit haben wir versucht, Mischoxychloride und -oxybromide von Barium und Wismut herzustellen. Die Präparate wurden in derselben Weise wie die Calciumverbindungen teils in Quarzröhrchen, teils in Porzellantiegeln dargestellt. Der Überschuß an  $\text{BaX}_2$  konnte mit kaltem Wasser gewaschen werden, was die Verbindungen nicht zu zersetzen scheint.

Außer  $\text{BiOCl}$  und  $\text{BiOBr}$  waren die  $\text{X}_1$ -Verbindungen  $\text{BaBiO}_2\text{Cl}$  und  $\text{BaBiO}_2\text{Br}$  die einzigen der auftretenden Phasen, deren Pulverphotogramme sich restlos aufklären ließen. In beiden Systemen trat eine noch nicht aufgeklärte Phase auf, und zwar mit genau denselben Lagen der Pulverlinien. Sie kann also kein Halogen enthalten; sie ähnelt auch keiner der beiden Phasen veränderlicher Zusammensetzung, die man bei Zusammenschmelzen von  $\text{BaO}$  und  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  in verschiedenen Verhältnissen erhält. Vielleicht handelt es sich um ein Silikat. Außerdem erschienen im System  $\text{Ba-Bi-O-Cl}$  3 Phasen, im  $\text{Ba-Bi-O-Br}$  eine Phase, die wir nicht erklären konnten; sie enthielten alle ziemlich linienreiche Pulverphotogramme.

$\text{BaBiO}_2\text{Cl}$  wurde nur bei rascher Abkühlung hoch erhitzter Schmelzen erhalten. Bei einem Präparat, bei dem  $\text{BiOCl}$  und  $\text{BaCl}_2$  im Porzellantiegel etwa 15 Minuten bei  $960^\circ\text{C}$  gehalten und nachher schnell abgekühlt wurden, war die Phase nach den Pulverphotogrammen ganz rein, sonst trat sie in Mischung mit anderen Phasen auf. Die Isomorphie mit den  $\text{X}_1$ -Verbindungen<sup>1)</sup> war aus den Aufnahmen unmittelbar ersichtlich. Die Kantenlängen wurden zu  $a = 4,019 \text{ \AA}$ ,  $c = 12,98 \text{ \AA}$  ( $V = 209,6 \text{ \AA}^3$ ) bestimmt.

Die Pulverlinien dieses Präparates waren wegen der Kleinheit der Kristalle etwas verbreitert; es ist möglich, daß die Kantenlängen bei größeren Kristallen etwas andere sein würden. Aus den Intensitäten der Pulverlinien wurde der Metallparameter  $z$  zu  $0,160 \pm 0,003$  geschätzt.

<sup>1)</sup> Z. anorg. allg. Chem. **242** (1939), 41. Atomlagen:  $D_{4h}^{17} - I 4/mmm$  ( $000$ ,  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ) + 4Me in 4(e):  $\pm(00z)$ , 4O in 4(d):  $0\frac{1}{2}\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{2}0\frac{1}{4}$ , 2X in 2(b):  $00\frac{1}{2}$ .

$\text{BaBiO}_2\text{Br}$  wurde in mehreren Proben rein erhalten, immer aber mit etwas verbreiterten Pulverlinien. Die Gitterdimensionen in verschiedenen Proben wichen etwas voneinander ab, wahrscheinlich wegen verschiedener Kristallgröße. In einer Probe war  $a = 4,068 \text{ \AA}$ ,  $c = 13,20 \text{ \AA}$  ( $V = 218,5 \text{ \AA}^3$ ), in einer anderen mit noch breiteren Pulverlinien fanden wir  $a = 4,080 \text{ \AA}$ ,  $c = 13,27 \text{ \AA}$  ( $V = 220,9 \text{ \AA}^3$ ). Der Metallparameter wurde in beiden Proben zu  $0,160 \pm 0,005$  geschätzt.

Die Atomabstände wären somit:

	$\text{BaBiO}_2\text{Cl}$	$\text{BaBiO}_2\text{Br}$
Me—4 O, O—4 Me	2,33	2,36
Me—4 X, X—8 Me	3,52	3,57
O—4 O	2,84	2,88
O—4 X, X—8 O	3,82	3,88
X—4 X	4,02	4,07

Die kursivgedruckten Zahlen sind von den  $z$ -Parametern unabhängig, also auf  $0,01 \text{ \AA}$  genau. Genau wie bei den übrigen  $\text{X}_1$ -Verbindungen sind die Abstände Me—O etwas kleiner, dagegen die Abstände X—Me, X—O und X—X beträchtlich größer als die Summe der üblichen Ionenradien ( $\text{Ba}^{2+}$  etwa  $1,4$ ,  $\text{Bi}^{3+}$   $1,0$ ,  $\text{O}^{2-}$   $1,35$ ,  $\text{Cl}^-$   $1,8$  und  $\text{Br}^-$   $1,95 \text{ \AA}$ ). Die Halogenschichten scheinen demgemäß zu „schweben“.

Ferner ist eigentümlich, daß sich in den Metall-Sauerstoffschichten anscheinend Ionen von so verschiedenen Radien wie  $\text{Ba}^{2+}$  und  $\text{Bi}^{3+}$  regellos miteinander vermischen<sup>1)</sup>.

Wie bei den  $\text{X}_1$ -Verbindungen  $\text{LiBi}_3\text{O}_4\text{X}_2$  ( $\text{Li}^+$  etwa  $0,7 \text{ \AA}$ ) ist die von GOLDSCHMIDT<sup>2)</sup> angegebene Grenze isomorpher Vertretbarkeit,  $15\%$  Radienunterschied, bei weitem überschritten.

<sup>1)</sup> Mit der Abwesenheit von Überstrukturlinien in den Pulveraufnahmen wäre zwar auch ein Übergang zu einer polaren Raumgruppe, etwa  $C_{4v}^2$ , verträglich. Wir finden sie aber aus Raumgründen noch weniger wahrscheinlich.

<sup>2)</sup> V. M. GOLDSCHMIDT, Skr. Norske Vidensk. Akad. M. N. Kl., No. 2 (1926), 83.

*Stockholm, Institut für allgemeine und anorganische Chemie der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Juli 1941.



## Beiträge zur Kenntnis von Kupferchromitverbindungen als Katalysatoren für die CO-Verbrennung. I.

Von R. LADISCH<sup>1)</sup> und A. SIMON

Mit 6 Abbildungen im Text

Die katalytische Oxydation von Kohlenmonoxyd hat in der Technik auf mehreren Gebieten die Aufmerksamkeit auf sich gelenkt, vor allem da, wo das CO in gesundheitsschädlichen Konzentrationen auftritt. Einen besonderen Gegenstand dieser Untersuchungen bildete die Unschädlichmachung von Abgasen aus Verbrennungsmotoren<sup>2)</sup>.

Während des Weltkrieges bekam die katalytische Verbrennung von CO einen großen Antrieb durch die Entwicklung und Herstellung von Katalysatoren für Gasmasken vom Hopkalittypus.

In der Folge sind unzählige andere Katalysatoren, namentlich Metalloxyde und deren Gemische in diesem Zusammenhange untersucht worden. Viele von ihnen hatten den Nachteil, daß sie erst bei einer verhältnismäßig hohen Temperatur zu arbeiten begannen. Andere wurden bei gutem Umsatz im niederen Temperaturgebiet (wie der Hopkalit) durch Wasserdampf vergiftet, was ihre Verwendung zur Entgiftung von Auspuffgasen verhinderte.

Durch sehr vorsichtige, thermische Zersetzung des BRIGGS'schen<sup>3)</sup> Komplexsalzes  $(\text{NH}_4)_2 \left[ \text{Cu} \begin{smallmatrix} (\text{CrO}_4)_2 \\ (\text{NH}_3)_2 \end{smallmatrix} \right]$  wird ein Kupferchromitpräparat hergestellt, das sich bezüglich Sauerstoffadsorption und nach seinem analytischen Verhalten wesentlich von den bisher in der Literatur

<sup>1)</sup> R. LADISCH, Dissertation, Dresden 1941. D 88.

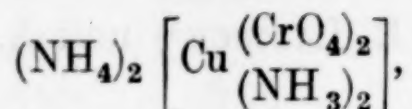
<sup>2)</sup> Vgl. z. B. die Druckschriften der Auer-Gesellschaft über diesen Gegenstand: „Auspuff-Filter für Dieselmotoren“, Entwicklungsarbeiten Degea A.G. und Daimler-Benz A.G. Dr. E. THALER.

<sup>3)</sup> S. H. C. BRIGGS, J. chem. Soc. [London] 83 (1903), 391; 85 (1904), 672; Proc. Chem. Soc. 20 (1904), 89.

beschriebenen Kupferchromitpräparaten<sup>1)</sup> unterscheidet. Über die Einzelheiten der Darstellung werden wir in Kürze berichten; vorläufig sei dieses Kupferchromit als „Präparat A“ bezeichnet. Dieser Chromitkatalysator sollte röntgenographisch näher charakterisiert und auf seine katalytische Wirkung, Giftfestigkeit gegen Wasser usw. untersucht werden. Zugleich hofften wir durch diese Untersuchungen näheren Einblick in den Mechanismus der Katalyse zu erhalten.

### a) Röntgenaufnahmen<sup>2)</sup>

Zur Charakterisierung des Katalysators wurden Aufnahmen des Komplexsalzes



der Einzelkomponenten CuO und Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, eines Sinterungsproduktes aus diesen beiden und eines Sinterungsproduktes aus dem Kupferchromitkatalysator Material A in einer vergleichenden Gegenüberstellung mit dem Röntgenspektrum des Originalkatalysators Material A herangezogen. Insbesondere interessierte, ob der Katalysator Präparat A ein eigenes Gitter oder amorphe Struktur aufwies, oder ob seine Textur mit dem Gitter des Ausgangsmaterials eines Sinterungsproduktes aus den beiden Oxyden oder gar mit einem Gemisch derselben identisch war. Zur Röntgenaufnahme wurden die einzelnen Substanzen wie folgt hergestellt und vorbereitet.

1. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und
2. CuO.

Die Oxyde wurden nach üblichen Methoden aus Kupfer- bzw. Chrom(III)-chloridlösungen mit Ammoniak gefällt, dreimal mit heißem dest. Wasser unter Dekantieren gewaschen, abfiltriert und auf dem Filter mit heißem Wasser vollständig ausgewaschen. Der Filterinhalt wurde abgeklatscht und auf dem Wasserbad getrocknet. Zuletzt wurde der trockene Rückstand im SIMON-MÜLLER-Ofen<sup>3)</sup> 2 Stunden lang bei 1000° C geglüht.

3. Sinterungsprodukt CuO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Die geglühten Oxyde wurden jedes für sich im Achatmörser fein verrieben, in den für Kupferchromit berechneten Mengenverhältnissen gemischt und im SIMON-MÜLLER-Ofen 2 Stunden lang bei 1000° C geglüht.

<sup>1)</sup> E. C. LORY, J. physic. Chem. **37** (1933), 685. — J. C. W. FRAZER u. L. HEARD, J. physic. Chem. **42** (1938), 855. — W. H. LOCKWOOD u. J. C. W. FRAZER, J. physic. Chem. **38** (1934), 735. — J. C. W. FRAZER u. G. ALBERT, J. physic. Chem. **40** (1936), 101.

<sup>2)</sup> Die Aufnahmen wurden im Röntgeninstitut der Technischen Hochschule zu Dresden durchgeführt. Dem Direktor dieses Institutes sowie Herrn Dr. FREYER sei herzlich gedankt.

<sup>3)</sup> A. SIMON u. G. MÜLLER, Angew. Chem. **39** (1936), 1377; vgl. auch die Druckschriften der Staatl. Porzellan-Manufaktur Berlin. Dort auch die Weiterentwicklung der Öfen. H. BILTZ u. W. BILTZ, Ausführung quant. Analysen. 3. Aufl. S. Hirzel, Leipzig 1940, S. 9.



Das Gemisch der Oxyde besitzt im ungeglühten Zustande grüne Farbe. Nach der Hochtemperaturbehandlung sieht es schwarz aus.

4. Material A: Der Originalkatalysator wurde bei etwa 200° C im Wasserstoffstrom 5 Minuten lang reduziert und unter Wasserstoff in das Markröhrchen für die Röntgenaufnahme eingeschmolzen.

5. Sinterungsprodukt Material A: Material A wurde im Achatmörser fein verrieben und 2 Stunden lang bei 1000° C geglüht.

6. Das Komplexsalz  $(\text{NH}_4)_2 \left[ \text{Cu} \begin{smallmatrix} (\text{CrO}_4)_2 \\ (\text{NH}_3)_2 \end{smallmatrix} \right]$  wurde nach BRIGGS hergestellt.

Wo nichts Näheres angegeben, wurden die Röntgenaufnahmen mit einer Kammer von 57,6 mm Durchmesser und mit Kupfer- $K_\alpha$ -Strahlung unter stets gleichen Bedingungen aufgenommen. Die Ergebnisse der Aufnahmen sind in Abb. 1 schematisch zusammengestellt. Die Höhe der Striche gibt die Intensität der DEBYE-SCHERRER-Interferenzen wieder<sup>1)</sup>. Die Zeichen unter den Linien beziehen sich auf ihre Zuordnung zu den folgenden bekannten Substanzen:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ : x;  $\text{CuO}$ : o; Sinterungsprodukt  $\text{CuO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ : ●.

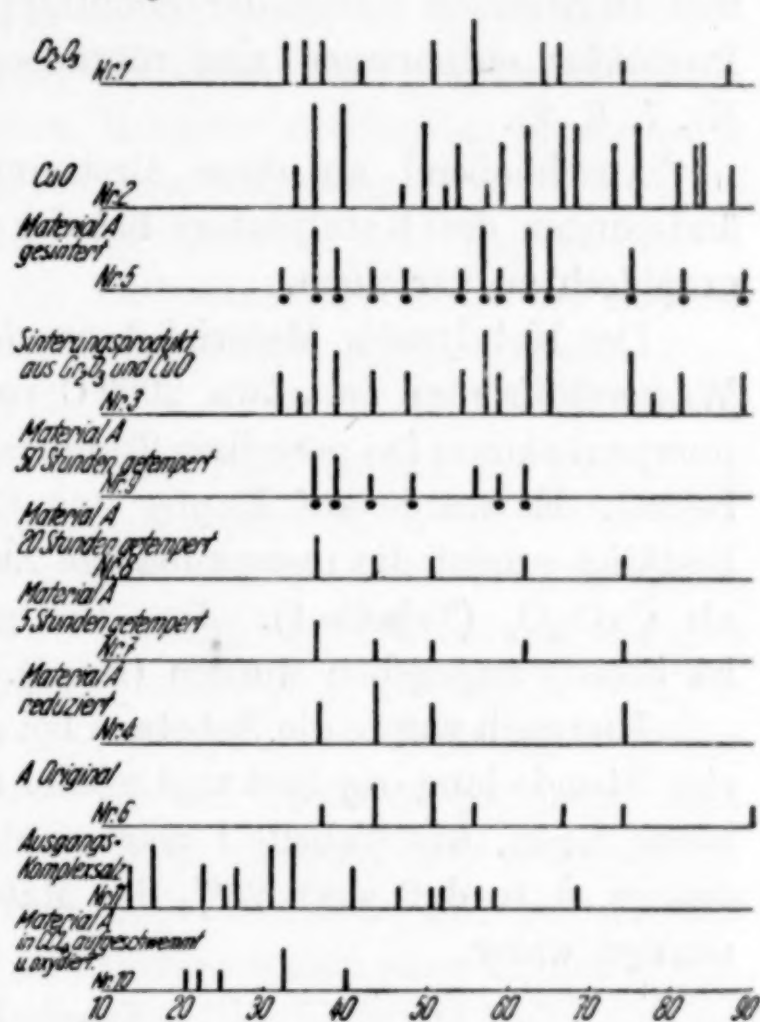


Abb. 1. Röntgendiagramme

Die Interferenzen von Material A (Nr. 4) waren diffus und schwach<sup>2)</sup>. Die Aufnahmen wurden auch bei Anwendung eines Nickelfilters nicht besser. Aus diesem Verhalten ist zu schließen, daß das Material A weitgehend amorph vorliegt.

Es wurde versucht, das Präparat durch Tempern bei einer verhältnismäßig niedrigen Temperatur zur Kristallisation zu bringen. Zu diesem Zwecke wurde das Präparat in feingepulvertem Zustande

<sup>1)</sup> Die Intensitäten sind relative, geschätzte innerhalb derselben Aufnahme, nicht aber zwischen verschiedenen Aufnahmen vergleichbar.

<sup>2)</sup> Anmerkung bei der Korrektur: Beim Röntgenbild Nr. 6 (Originalkatalysator A) gehören 4 Linien dem Cu-Spektrum an. Das kurze Erhitzen (5' bei 200°) im  $\text{H}_2$ -Strom hat also schon zur Bildung von geringen Mengen Cu geführt. Analytisch ist diese Reduktion nicht nachweisbar, so daß es sich nur um geringfügigste Mengen handeln kann. Die Linien sind äußerst schwach.

in eine luftdicht verschlossene Schliffapparatur aus Jenaer Glas gebracht und im SIMON-MÜLLER-Ofen erhitzt. Die Schliffapparatur war von dem Produkt beinahe ausgefüllt, so daß während der Erhitzungsperiode nur eine minimale Menge Luft zugegen war. Die Temperatur des Ofens wurde aus weiter unten angeführten Gründen zu 220° C gewählt. Spannungsschwankungen im Netz verursachten Temperaturschwankungen von etwa  $\pm 10^\circ$  C. Nach Ablauf von 5, 20 und 50 Stunden wurde der Schliffapparatur jeweils eine Probe des Produktes entnommen und röntgenographisch untersucht (Abb. 1, Nr. 7, 8, 9).

Anschließend an diese Bestimmungen wurde versucht, Veränderungen des Katalysators bei der Oxydation ebenfalls röntgenographisch zu verfolgen.

Der Katalysator Material A wurde zu diesem Zwecke vorerst im Wasserstoffstrom bei etwa 200° C reduziert und im Wasserstrahlpumpenvakuum bei derselben Temperatur von dem gebildeten Wasser befreit. Er wurde auf Kupfer und Chrom analysiert. Die Analyse bestätigt erneut die mengenmäßige Zusammensetzung des Produktes als  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  (Tabelle 1). Das Röntgendiagramm dieses Produktes ist bereits angegeben worden (Nr. 4).

Hiernach wurde die Substanz bei etwa 200° C im Sauerstoffstrom eine Stunde lang oxydiert und wieder analysiert. Die Kupfer-Chromwerte lagen, wie Tabelle 1 zeigt, unter denen des reduzierten Produktes, d. h. daß etwa 25% des Materials zu Dichromat<sup>1)</sup> oxydiert worden waren.

Tabelle 1

in %	Theorie für		gefunden	
	$\text{CuCr}_2\text{O}_7$	$\text{CuCr}_2\text{O}_4$	vor	nach
			der Oxydation	
Cu	22,74	27,45	27,37	26,27
Cr	37,21	44,92	45,19	42,98

Da das oxydierte Kupferchromitpräparat sich als röntgenamorph erwies und die Analyse zeigte, daß die Durchoxydation keinesfalls vollständig sein konnte, wurden Versuche unternommen, ein für die vergleichenden Röntgenaufnahmen geeignetes, kristallisiertes Kupferdichromat zu erhalten.

<sup>1)</sup> Daß das  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  bei dieser Behandlung in Dichromat übergeht, war durch besondere Versuche festgestellt worden. Darüber berichten wir in Kürze.



**b) Versuche zur Herstellung von kristallisiertem Kupferdichromat**

Frisch gefälltes und dialysiertes Kupferhydroxyd wurde in Chromsäure p. a. in den dem Kupferdichromat entsprechenden Verhältnissen aufgelöst.

Kristallisationsversuche mit diesem Präparat über Phosphor-pentoxyd und im Vakuum schlugen fehl, da sie jedesmal ein undefinierbares Gemisch von etwas Festsubstanz mit einer zähflüssigen Schmiere lieferten. Das Gemisch zerfloß sofort an der Luft.

Deshalb wurde nun versucht, Dichromat und Kupferion in den für Kupferdichromat berechneten Mengenverhältnissen in wäßriger Lösung umzusetzen und daraus auszukristallisieren.

Ausgangsmaterial waren Natriumdichromat und Kupferchloridlösungen. Beim Eindunsten an der Luft schieden sich aus der Lösung die Kochsalzkristalle gut aus, während der Rest wieder in Form einer braunschwarzen Schmiere übrigblieb.

Es soll an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß auch beim Eindampfen von wäßrigen Auszügen des oxydierten Kupferchromitkatalysators Material A eine Schmiere gleichen Aussehens erhalten wurde. In diesen Extrakten war ein mit der für Kupferdichromat gut übereinstimmendes Kupfer-Chromverhältnis analytisch festgestellt worden.

Die aus Kupferhydroxyd und Chromsäure erhaltene Lösung wurde schließlich auf dem Wasserbad zur Trockene gebracht. Das äußerlich trockene, noch 2 Tage über  $P_2O_5$  im Exsikkator aufbewahrte Produkt sah rotbraun, im fein zerriebenen Zustande gelb aus. Es war stark hygroskopisch. Bei einem Erhitzungsversuch einer kleinen Probe über  $100^\circ C$  schied sich noch Wasser aus. Die Substanz änderte dabei ihre Farbe nicht.

Versuche, den Trockenrückstand des Präparates aus  $Cu(OH)_2$  und Chromsäure aus organischen Lösungsmitteln wie Äther, Methyl-, Äthylalkohol und Tetrachlorkohlenstoff zur Kristallisation zu bringen, schlugen fehl. Methyl- und Äthylalkohol kamen dabei zur Entflammung. In Tetrachlorkohlenstoff war die Substanz praktisch unlöslich.

Die Entzündung des Methylalkohols konnte vermieden werden, wenn die Substanz in kleinen Portionen vorsichtig eingetragen wurde. Der Methylalkohol erwärmte sich dabei. Er war vorerst noch durchsichtig klar mit der rotbraunen Farbe der gelösten Substanz. Er trübte sich jedoch zusehends, und im Verlaufe von einer halben bis einer Stunde war ein dichter Niederschlag einer graubraunen Substanz ausgefallen. Dabei wurden Formaldehyddämpfe freigegeben. Der Niederschlag wurde abfiltriert und getrocknet. Er war röntgen-

amorph und nicht hygroskopisch. Wegen der stattgehabten Reaktion wurde dieses Material vorläufig nicht weiter untersucht.

Unter anderem wurde schließlich noch versucht, das Kupferchromit Material A in fein verriebenem Zustande in Tetrachlorkohlenstoff aufgeschwemmt mittels Sauerstoff zu oxydieren. Zu diesem Zweck wurde durch das Gemisch 36 Stunden lang bei Zimmertemperatur Sauerstoff geleitet. Nach Entfernung der Hauptmenge des Lösungsmittels wurde das zurückbleibende Produkt auf dem Wasserbad völlig vom Tetrachlorkohlenstoff befreit.

Diese Substanz wurde unter Wasserstoff erhitzt, um festzustellen, ob eine Oxydation eingetreten war. Dabei wurden von ihr reichliche Mengen stark saurer Dämpfe (Lackmus) abgegeben. Neben einem süßlich riechenden organischen Stoff traten Salzsäuredämpfe auf.

Schon dieses Verhalten deutet darauf hin, daß das Material A unter diesen Bedingungen sogar mit Tetrachlorkohlenstoff reagiert hat.

Das wurde noch durch eine röntgenographische Untersuchung bekräftigt. Denn die in Tetrachlorkohlenstoff oxydierte Substanz weist zum Unterschied von dem Originalkatalysator Material A gänzlich andere Linien auf, wie Abb. 1, Nr. 10 zeigt. Es war somit auf den vorstehenden Wegen nicht möglich, kristallisiertes Kupferdichromat zu erhalten.

### c) Katalytische Untersuchungen

Die katalytische Wirksamkeit des Kupferchromits Material A sowie zweier als Kupferdichromat<sup>1)</sup> bezeichneter Proben wurden deshalb an der Oxydation von Kohlenmonoxyd bei Temperaturen zwischen 20 und 240° C studiert.

Das Versuchsgasgemisch bestand aus 98 Volumenteilen Luft und 2 Teilen Kohlenmonoxyd. Die Strömungsgeschwindigkeit des Gases über dem Katalysator betrug 25 ccm pro Minute und pro Gramm Katalysator.

Vor einer jeden Messung des Umsatzes wurde die Katalysatorampulle unter Gasfluß auf die gewünschte Temperatur gebracht und 1 Stunde lang auf dieser Temperatur konstant gehalten. Zur Messung selbst wurden dann 375 ccm Versuchsgasgemisch über den Katalysator geleitet und analysiert. Nach Ablauf einer weiteren Stunde, in der das Gasgemisch weiter bei der gleichen Temperatur übergeleitet wurde, wurde eine Parallelbestimmung ausgeführt.

<sup>1)</sup> Sie waren durch Eindampfen von Chromsäure mit äquivalenten Mengen  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  bzw. durch Umsatz von  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  mit  $\text{CuCl}_2$  erhalten worden.



Das Versuchsgas wurde in einem Gasometer aufbewahrt. Vor dem Eintritt in die Katalysatorampulle wurde es durch einen Strömungsmesser geführt. Es wurde mittels Natronkalk von etwaiger Kohlensäure befreit und anschließend durch Phosphorpentoxyd getrocknet.

Abb. 2 zeigt in schematischer Darstellung die Anordnung der Katalysatorapparatur. Die Katalysatorampulle befand sich in einem mit einem Rührer ausgestatteten Ölbad. Das in *E* eintretende Versuchsgasgemisch wurde in den 3 Glaskugeln auf die Temperatur des Ölbadess aufgeheizt und gelangte in den Glasteil *A*. Von hier führte man das Gas durch eine den Katalysator enthaltende Röhre *B*. Die jeweilige Versuchstemperatur wurde direkt im Katalysatorraum gemessen.

Das die Katalysatorampulle verlassende Versuchsgasgemisch passierte eine Waschflasche und eine eingestellte Barytlauge. Das Restgas, das noch unverbranntes Kohlenmonoxyd enthielt, wurde über glühendes Kupferoxyd geführt und das entstandene  $\text{CO}_2$  mit eingestellter Barytlauge gemessen. Nachdem 375 ccm Versuchsgas die Katalysatorampulle passiert hatten, wurde die Verbindung mit den Waschflaschen gelöst und diese mit kohlenstoffsaurefreier Luft ausgespült.

Die in den beiden Waschflaschen beim Versuchsende niedergeschlagenen Mengen von Kohlendioxyd wurden mittels Rücktitration der Barytlaugen mit  $\frac{1}{10}$  n-Oxalsäure erfaßt. Aus den Vergleichswerten wurde der katalytische Umsatz des eingeführten Kohlenmonoxyds in Prozent errechnet.

Bei den Bestimmungen, in denen der Umsatz von wasserdampfgesättigtem Versuchsgas ermittelt wurde, wurde das von Kohlendioxyd befreite Gasgemisch vor dem Eintritt in die Katalysatorampulle bei Zimmertemperatur durch eine Waschflasche mit destilliertem Wasser geleitet.

Abb. 3 zeigt die Oxydationswerte in Prozent des eingeführten Kohlenmonoxyds für Katalysator *A* und für trockenes Gasgemisch.

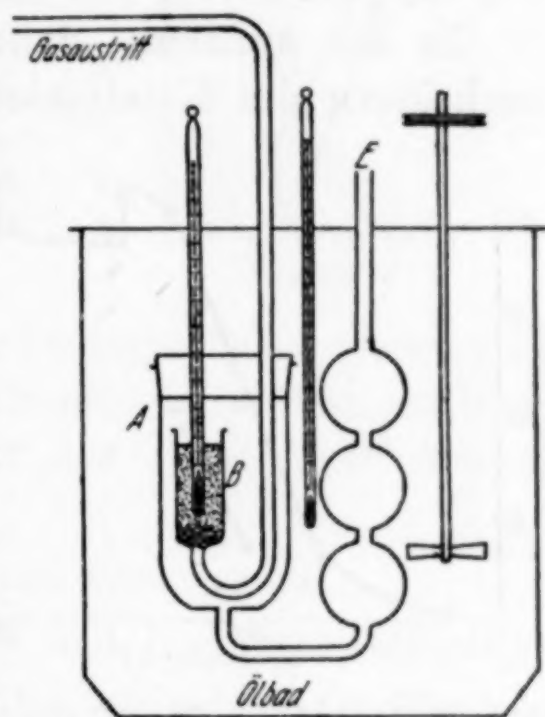


Abb. 2. Apparatur zur katalytischen  $\text{CO}$ -Verbrennung

Die Werte sind im Temperaturbereich von 20—130° C reproduzierbar. Bei 130° C wurde die konstante Wirksamkeit des Katalysators durch einen zeitlich ausgedehnten Versuch sichergestellt. Der Umsatz ändert sich in einem Zeitraum von 14 Stunden nur ganz unwesentlich; denn nach einem kleinen Abfall in den ersten beiden Stunden blieb er dann mit Schwankungen von  $\pm 0,6\%$  über die restlichen 12 Stunden konstant.

Nach Erhöhung der Temperatur auf 150° C fiel die katalytische Wirksamkeit mit der Zeit ab. Im Verlaufe von 5 Stunden sank sie von 83,8 auf 74,4% (bei einer zweiten Probe von 86,0 auf 76,9%).

In der Annahme, daß es sich hier um eine Kristallisationserscheinung des Katalysators handele, wurde die Temperatur auf

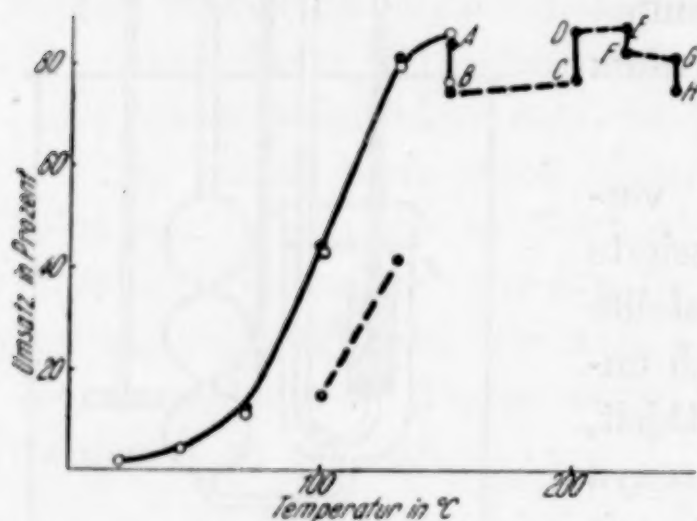


Abb. 3. Katalytische Verbrennung eines trockenen 2%igen Kohlenmonoxydluftgemisches mittels 1g Kupferchromitkatalysator, Material A. Strömungsgeschwindigkeit des Versuchsgases 25 cm<sup>3</sup>/min.

A—B = 5 Stunden, C—D = 20 Stunden, E—F = 22 Stunden, G—H = 18 Stunden

200° C erhöht, um das Kristallisieren zu beschleunigen. Es zeigte sich jedoch, daß der Umsatz wieder anstieg, und zwar im Verlaufe von 20 Stunden z. B. von 76,8 auf 86,6%.

Eine weitere Temperatursteigerung auf 220° C hatte wieder einen leichten Abfall der katalytischen Wirksamkeit des Kupferchromits zur Folge. In 22 Stunden sank der Prozentsatz des umgesetzten Kohlenmonoxyds von 87,1 auf 82,6%.

Schließlich wurde die Temperatur auf 240° C erhöht. Innerhalb 18 Stunden ließ die Wirksamkeit von 81,2 auf 74,6% nach.

Am Schluß dieser Versuchsreihen wurde der Katalysator nochmals im niederen Temperaturgebiet geprüft. Wie die Ergebnisse zeigen, war die ursprüngliche katalytische Wirksamkeit infolge der Einwirkung der höheren Temperaturen stark abgesunken. Anstatt 80,8% bei 130° C und 44,4% bei 100° C wurden jetzt nur noch 41,2 bzw. 14,9% des eingeführten Kohlenmonoxyds oxydiert (vgl. gestrichelte Kurve Abb. 3).

In Abb. 4 sind die CO-Umsatzwerte für den Katalysator Material A bei Temperaturen zwischen 20 und 130° C und für wasserdampfgesättigtes Versuchsgemisch in Kurve I angegeben. Zum Ver-



gleich ist der Umsatz für trockenes Gasgemisch (Kurve II) mit eingezeichnet. Während z. B. Hopkalit und die bisher beschriebenen Kupferchromitkatalysatoren wie auch  $\text{BeCr}_2\text{O}_4$ <sup>1)</sup> durch Wasserdampf vergiftet und unwirksam werden, liegen die Umsätze mit Wasserdampf gesättigtem Versuchsgas bei diesem Katalysator nur wenig unter den für trockenes Gasgemisch gefundenen.

Abb. 4

Katalytische Verbrennung eines bei Zimmertemperatur mit Wasserdampf gesättigten 2%igen CO/Luftgemisches mittels 1 g Kupferchromitkatalysator, Material A. Strömungsgeschwindigkeit des Versuchsgases 25 cm<sup>3</sup>/min.



An diese Bestimmungen anschließend wurden einige orientierende Meßreihen mit als „Kupferdichromat“ bezeichneten Präparaten ausgeführt. Die Präparate wurden gemäß den oben angeführten Methoden hergestellt.

Produkt 1: aus Kupferhydroxyd und Chromsäure,

Produkt 2: aus Natriumdichromat- und Kupferchloridlösung.

Beide auf dem Wasserbad zur Trockene gebrachten Produkte wurden 20 Stunden bei 140° C im SIMON-MÜLLER-Ofen nacherhitzt, um restliches Wasser zu entfernen, und dann in die Katalysatorampulle überführt. Die Ergebnisse der katalytischen Verbrennung eines trockenen, 2%igen CO/Luftgemisches zeigt Tabelle 2 für je 1 g „Kupferdichromatkatalysator“ bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 25 cm<sup>3</sup>/min.

Tabelle 2

Temperatur in °C	CO-Umsatz in %	
	Produkt 1	Produkt 2
130	5,3      5,5	0,9      1,1
200	48,7—50,0—53,8—54,6 in 3 Stunden	23,7—25,2—26,8—29,2—31,9 in 4 Stunden
130	2,7	0,6

Zuerst wurde Produkt 1 daraufhin untersucht, ob es einer Reduktion unter Kohlenmonoxyd zugänglich ist. Es wurde eine Probe

<sup>1)</sup> R. LADISCH u. J. C. W. FRAZER, J. Amer. chem. Soc. **62** (1940), 3222.

von 1,906 g in die Ampulle eingewogen. Die Temperatur wurde zu 130° C gewählt, weil dort beim Kupferchromitpräparat Material A der stabile Bereich der Wirksamkeit lag. Die Probe wurde 18 Stunden lang bei dieser Temperatur unter getrocknetem und von CO<sub>2</sub> gereinigtem Kohlenmonoxyd belassen, worauf das gebildete Kohlendioxyd mittels Barytlauge titriert wurde. Der Titrationswert für

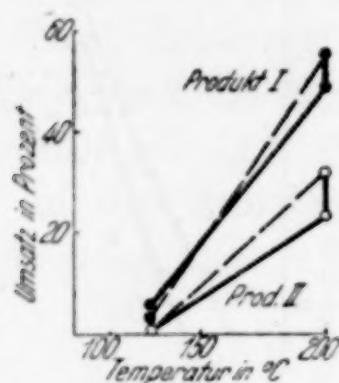


Abb. 5

Katalytische Verbrennung eines trockenen 2%igen CO/Luftgemisches mittels 1 g als Kupferdichromat bezeichneten Katalysators, Produkt I und II.

Strömungsgeschwindigkeit des Versuchsgases 25 cm<sup>3</sup>/min

verbrauchte Barytlauge entsprach 4,55 cm<sup>3</sup> n/10-Oxalsäure. Nach Umrechnung kommt das im Vergleich mit der theoretischen Überführung des Dichromates in Chromit einer 2,2%igen Reduktion gleich.

Die beiden Produkte 1 und 2 wurden sodann wie oben auf ihre katalytischen Eigenschaften untersucht. Die erhaltenen Werte sind in Abb. 5 zusammengefaßt. Die großen Unterschiede in der katalytischen Wirkung der beiden Präparate werden verständlich, wenn man bedenkt, daß das Präparat 2 noch beträchtliche Mengen Kochsalz, also weniger CuCr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> enthielt.

## d) Diskussion

### a) Auswertung der Röntgenaufnahmen

Die geglühten Proben von CuO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, einem Gemisch aus diesen beiden Oxyden und vom getemperten Material A (Kupferchromit), zeigten ausgeprägte Spektren. Im Gegensatz hierzu lieferten die nicht temperaturbehandelten Proben des Materials A, auch bei Verwendung gefilterter Strahlung, Bilder mit äußerst schwachen und diffusen Interferenzen<sup>1)</sup>. Um sicherzustellen, daß diese Linien nicht von kristallinen Resten des unzersetzten Ausgangsproduktes herrührten, wurde auch das Komplexsalz, Abb. 1 (S. 139), Nr. 11, röntgenographisch aufgenommen. Diese Spektren sind so verschieden von denen von A, daß für das Auftreten von Linien bei A restliche Ausgangssubstanz ausgeschlossen werden kann.

<sup>1)</sup> Siehe Anmerkung 2, Seite 139.



Außerdem ist zu schließen, daß das Material A praktisch amorph ist.

Ein Vergleich der Röntgenbilder vom  $\text{CuO}$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  mit dem des Materials A ergibt einwandfrei, daß das Kupferchromitpräparat nicht aus einem Gemenge der Oxyde besteht, denn es fehlen in dem Spektrum des Materials sämtliche Linien des Chromoxyds (mit einer einzigen Ausnahme) und auch sämtliche Linien des Kupferoxyds. Die einzige mit dem Chromoxyd in der Lage übereinstimmende Linie kann jedoch nicht von letzterem stammen, da  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Linien viel höherer Intensität fehlen.

Die Gegenüberstellung der Spektren der getrennten Oxyde (Abb. 1, Nr. 1 und 2) mit dem Röntgenbild des Sinterungsproduktes aus diesen Oxyden (Abb. 1, Nr. 3) bringt zum Ausdruck, daß das Sinterungsprodukt bezüglich des Gitters nichts mehr mit dem Oxydgemisch gemein hat. Im Sinterungsprodukt treten zwar 4 Linien auf, die dieselbe Lage wie die des Kupferoxyds haben. Es fehlen aber andere Interferenzen des Kupferoxyds, und vor allem solche hoher Intensität, sowie alle des Chromoxyds.

Das Sinterungsprodukt aus den gemischten Oxyden (Nr. 3) hat wiederum ein vom Material A (Nr. 4 und 6) gänzlich verschiedenes Spektrum. Es geht daraus hervor, daß Material A auch nicht mit dem Sinterungsprodukt aus den Oxyden identisch ist.

Ein zusätzlicher Beweis für diese Feststellung wird durch die Tatsache geliefert, daß das Material A in diese gesinterte Form überführt werden kann. Das Kupferchromit braucht dazu nur einer 2stündigen Wärmebehandlung bei  $1000^\circ\text{C}$  ausgesetzt zu werden. Nach einer solchen Behandlung weisen die Röntgenaufnahmen des Materials A (Nr. 5) und des Sinterungsproduktes aus den gemischten Oxyden (Nr. 3) in der Lage vollkommen übereinstimmende und in der Intensität entsprechende Interferenzen auf.

Diese Beobachtungen bestätigen die Ansichten über die strukturelle Natur des Kupferchromitpräparates Material A, welche auf Grund von dessen Allgemeinverhalten bereits früher geäußert wurden. Die röntgenographische Untersuchung zeigt nämlich, daß der Katalysator weitgehend in amorpher Form vorliegt, aber auch in seinem kristallinen Anteil weder die Merkmale eines Kupfer-Chromoxydgemisches, noch die eines Sinterungsproduktes aus diesen Oxyden trägt. Es scheint sich vielmehr um ein salzartiges  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  zu handeln.

Da eine zwangsweise Kristallisation des Präparates durch hohes Erhitzen zum Sintertypus führt, wurde versucht, den Katalysator durch langes Tempern bei einer verhältnismäßig niedrigen Temperatur durchzukristallisieren. Es wurde eine Temperatur von  $220^{\circ}\text{C}$  gewählt, weil bei den weiter unten beschriebenen katalytischen Untersuchungen ein Nachlassen der Wirksamkeit an dieser Stelle infolge vermuteter Kristallisation des Kupferchromits festgestellt wurde.

Abb. 1, Nr. 7, 8 und 9, zeigt die einzelnen Stadien der Kristallisation. Die Interferenzen waren selbst bei längeren Expositionszeiten auch hier noch wie im Falle des nicht temperaturbehandelten Produktes schwach.

Immerhin kann man erkennen, daß auch bei dieser niederen Temperatur das Produkt in der Folge der zeitlich stark ausgedehnten Wärmebehandlung in der Textur der Linien dem Sinterprodukt schon ähnlicher wird. Bei der Röntgenaufnahme nach 50stündigem Tempern (Abb. 1, Nr. 9) sind von 7 Linien bereits 6 vorhanden, die mit kleinen Abweichungen in Lage und Intensität dem Sinterprodukt  $\text{CuO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$  zuzuordnen sind.

Dieses Verhalten ist deswegen bemerkenswert, weil es zeigt, daß das Material A ursprünglich in einer sehr aktiven Form vorliegen muß, die schon bei der niederen Temperatur von  $220^{\circ}\text{C}$  scheinbar die Umlagerung in das stabilere Gitter des Sinterproduktes ermöglicht, während dafür bei den geglühten Oxyden wesentlich höhere Temperaturen notwendig sind<sup>1)</sup>.

Im Anschluß an diese Ergebnisse sind die Röntgenaufnahmen des oxydierten Materials A aufschlußreich, weil sie etwas über die Vorgänge bei der Oxydation des Katalysators aussagen. Wie schon erwähnt, verschwanden die im Originalkatalysator auftretenden Interferenzen nach der Oxydation im Sauerstoffstrom. Es ist somit bewiesen, daß der Katalysator unter der Einwirkung des Sauerstoffs vorübergehend eine vollkommen amorphe Form annimmt, was für die katalytischen oxydierenden Eigenschaften des Kupferchromits wahrscheinlich von ausschlaggebender Bedeutung ist.

Die in diesem Zusammenhange durchgeführten Analysen ergeben, daß der Sauerstoff unter den angegebenen Bedingungen den Katalysator nicht durchgehend oxydiert hat. Auf Grund der Werte kommt man zu einer 25%igen Sauerstoffaufnahme gegenüber der theoretisch dem Übergang des Kupferchromits in Dichromat entsprechenden.

<sup>1)</sup> G. F. HÜTTIG, Z. anorg. allg. Chem. **246** (1941), 51.



## b) Die katalytischen Versuche

Bei der katalytischen Verbrennung eines 2%igen trockenen Kohlenmonoxyd-Luftgemisches mittels des Kupferchromitkatalysators Material A erwies sich dieser bis zu einer Temperatur von 130° C als in jeder Hinsicht stabil. Die Werte verschiedener Ansätze waren reproduzierbar. Das Maximum der Wirksamkeit lag bei 130° C bei etwa 80% Umsatz. Der Umsatz an diesem Produkt blieb auch nach einer Arbeitszeit von 14 Stunden und nachdem schon 35 Liter des Versuchsgasgemisches bei Temperaturen zwischen 20 und 130° C über den Katalysator gegangen waren, konstant.

Wurde das Versuchsgasgemisch bei Zimmertemperatur mit Wasserdampf gesättigt, so sank der Umsatz im Temperaturbereich von 20—130° C nur unwesentlich. Die beim Berylliumchromit<sup>1)</sup> beobachteten Vergiftungserscheinungen durch Wasserdampf traten hier also nicht ein. Auch die Werte in Gegenwart von Wasserdampf waren reproduzierbar.

Bei einem früheren Studium der katalytischen Kohlenmonoxydoxydation mittels Berylliumchromit<sup>1)</sup> ist auf die Rolle von einer Reihe temperaturbedingter Faktoren hingewiesen worden, die die Katalyse beeinträchtigen können. So wurde dort wahrscheinlich gemacht, daß bei steigenden Temperaturen die Ausbildung einer „Kohlenmonoxyd-Chromitoberflächenverbindung“ und Kristallisationserscheinungen des Katalysators dessen Wirksamkeit nachteilig beeinflussen.

Diese Beobachtungen wurden in der vorliegenden Arbeit mit Kupferchromit bestätigt; denn die katalytischen Versuche über 130° C, also oberhalb der stabilen Aktivität des Katalysators, ergaben Unregelmäßigkeiten im Umsatz, welche auf die eben angeführten Gründe zurückgeführt werden müssen.

Der allmähliche Abfall der Wirksamkeit bei 150° C (Abb. 3, S. 144) ist wahrscheinlich bedingt durch eine zeitlich langsam, aber unter großen Bindungskräften verlaufende Kohlenmonoxydadsorption an der Oberfläche des Katalysators. Die starke Kopplung des Kohlenmonoxyds an das Kupferchromit verhindert bei dieser Temperatur eine Reaktion mit dem Luftsauerstoff.

Diese Kohlenmonoxydadsorption wurde unter den der Katalyse nahekommenden Bedingungen näher untersucht. Es wurde bei einer Temperatur von 150° C ein Kohlenmonoxyddruck von 20 mm Hg

<sup>1)</sup> R. LADISCH u. J. C. W. FRAZER, J. Amer. chem. Soc. **62** (1940), 3222.

gewählt, der etwa dem Partialdruck des Kohlenmonoxyds im Versuchsgasgemisch bei der Katalyse entspricht.

Abb. 6 zeigt die Adsorption in graphischer Darstellung.

Man erkennt, daß in Analogie zum Berylliumchromit auch hier die Kohlenmonoxydadsorption mit  $0,86 \text{ cm}^3$  im Verlauf einer Stunde niedrig ist. Hieraus erklärt sich die nur langsam in Erscheinung tretende Verminderung der katalytischen Wirksamkeit.

Wird bei den katalytischen Versuchen nunmehr die Temperatur gesteigert, so ändern sich die Bedingungen folgendermaßen: Das

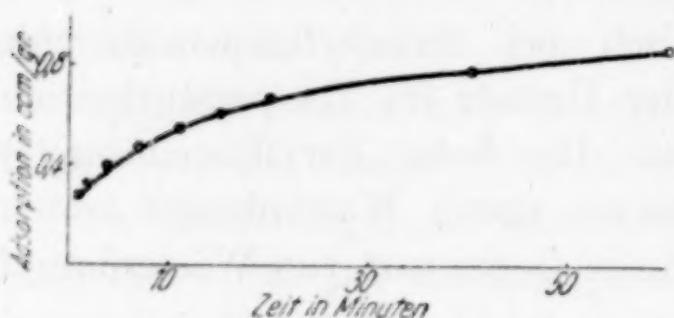


Abb. 6

CO-Adsorption durch 1 g Kupferchromitkatalysator, Material A, bei  $150^\circ \text{C}$  und 20 mm Hg-Druck

Kohlenmonoxyd haftet auch weiterhin fest an der Katalysatoroberfläche, bis ein für den Katalysator kritisches Maximum der Kohlenmonoxydfixierung bei einer bestimmten Temperatur erreicht ist (Abb. 3). Bei weiterer Temperatursteigerung wird die Kohlenmonoxydoberflächenverbindung wieder zerstört. Dies und der erhöhte

Energiezustand des Versuchsgasgemisches bedingen von nun an eine mit der Temperatur steigende katalytische Wirksamkeit (vgl. hierzu den analogen Fall beim Berylliumchromit)<sup>1)</sup>.

Tatsächlich wurden in den vorliegenden Untersuchungen entsprechende experimentelle Ergebnisse erhalten, denn die allmähliche Abnahme der katalytischen Wirksamkeit bei  $150^\circ \text{C}$  wurde bei erhöhter Temperatur wieder aufgehoben. Bei  $200^\circ \text{C}$  erholte sich der Katalysator und zeigte nach 20stündigem Arbeiten bei dieser Temperatur einen höheren Umsatz als das zuvor bei  $150^\circ \text{C}$  erreichte Maximum.

Inwieweit bei der Temperatur von  $200^\circ \text{C}$  Kristallisationserscheinungen des Katalysators die Ergebnisse der Umsatzversuche mitbestimmen, ist schwer zu beurteilen. Es ist jedoch wegen der Aufwärtsbewegung der Umsatzkurve während 20 Stunden (Abschnitt C—D, Abb. 3) bei dieser Temperatur von 76,8 auf 86,6% anzunehmen, daß die Kristallisation, falls überhaupt vorhanden, äußerst langsam fortschreitet, so daß die allmähliche Zerstörung der Kohlenmonoxydoberflächenverbindung der für die Katalyse in Erscheinung tretende entscheidende Faktor bleibt.

<sup>1)</sup> R. LADISCH u. J. C. W. FRAZER, J. Amer. chem. Soc. **62** (1940), 3222.



Einen merklichen Einfluß auf die katalytische Wirksamkeit gewinnt die Kristallisation des Katalysators bei Temperaturen von 220° C an. Es wurde bereits über die röntgenographischen Untersuchungen einer bei 220° C getemperten Probe des Kupferchromits berichtet, aus welchen die Veränderungen des Katalysators durch bloße Wärmebehandlung deutlich werden.

Die katalytischen Versuche bei 220° und 240° C (Abb. 3) bestätigen diesen Befund. Beide Versuchsreihen zeigen die Tendenz zeitlich nachlassender Umsätze, wenn auch der Abfall noch immer verhältnismäßig langsam voranschreitet. So geht die Wirksamkeit bei 220° C innerhalb von 22 Stunden von 87,1 auf 82,6 und bei 240° C in 18 Stunden von 81,2 auf 74,6% zurück.

Diese Veränderung des Katalysators ist irreversibel, was an Hand von Umsatzversuchen gezeigt wurde, die im Anschluß hieran im niederen Temperaturgebiet (100—130° C) vorgenommen wurden. Die Ergebnisse lagen wertmäßig etwa 50% unter denen des ursprünglichen stabilen Niedertemperaturkatalysators. Damit tritt der durch Oberflächenschrumpfung oder Gitterumwandlung bei der Kristallisation hervorgerufene Schwund an aktiven Stellen in Erscheinung.

Die zur Orientierung vorgenommenen Umsatzversuche mit zwei als „Kupferdichromat“ bezeichneten Präparaten lieferten Ergebnisse, die beträchtlich von denen für den Kupferchromitkatalysator Material A abweichen (Abb. 5). So ist der Umsatz bei 130° C praktisch noch gleich Null. Er steigt zwar mit der Temperatur erheblich an, erreicht aber nirgends die prozentualen Umsätze des Chromitkatalysators. Bei 200° C betrug die katalytische Wirksamkeit für Produkt 1 54,6% und für Produkt 2 31,9%, während der Chromitkatalysator bei der gleichen Temperatur 86,6% umsetzte.

Ein Grund für dieses Verhalten liegt zweifellos in dem 5—10fach niedrigeren Schüttgewicht der Dichromatpräparate, wodurch die Verweilzeit des Versuchsgasgemisches stark herabgesetzt ist. Für eine genauere Beurteilung der hier obwaltenden Umstände müßte außerdem Näheres über die Oberflächenbeschaffenheit dieser Produkte bekannt sein.

Immerhin haben die Versuche gezeigt, daß die Dichromatoberfläche durch Kohlenmonoxyd bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen reduzierbar ist, was für die katalytische Wirksamkeit bei der Verbrennung von Kohlenmonoxyd von ausschlaggebender Bedeutung zu sein scheint.

Nach diesen Untersuchungen ergibt sich für den Mechanismus der Katalyse folgendes qualitatives Bild:

Von Zimmertemperatur bis etwa  $150^{\circ}\text{C}$  wird aus einem  $\text{O}_2/\text{CO}$ -Gemisch bevorzugt  $\text{O}_2$  absorbiert und an der Oberfläche ein instabiles Kupferdichromat gebildet, das von  $\text{CO}$  unter Bildung von  $\text{CO}_2$  wieder zu  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  reduziert wird. Daß es sich hier um eine besonders wirksame Form von  $\text{CuCr}_2\text{O}_7$  handelt, geht daraus hervor, daß die in Substanz hergestellten Kupferdichromatpräparate viel weniger katalytisch wirksam sind (vgl. Abb. 5) und Kupferdichromat durch  $\text{CO}$  (Abb. 6) nur zu 2,2% reduziert wird. Wir stellen uns diese labile Form ähnlich vor, wie wir sie bei komplexen Berylliumhalogeniden<sup>1)</sup> mit Methylamin beobachteten. Unterwirft man solche komplexen Amine dem tensieudiometrischen Abbau, so stellt man z. B. fest, daß ein bestimmtes Amin bei  $-20^{\circ}$  isotherm bei 60 mm Hg-Gleichgewichtsdruck zerfällt. Durch Senken der Temperatur des Bodenkörpers kann man das abgegebene gasförmige Amin wieder komplex im Bodenkörper, und zwar im stöchiometrischen Verhältnis binden. Schließt man an diese Aufnahme des Amins durch Temperatursteigerung sofort die Wiederzersetzung an, so ist der Druck von 60 mm Hg dann schon bei niedrigerer Temperatur, z. B.  $-30^{\circ}$ , zu erreichen. Wird der Bodenkörper aber nach der Wiederaufnahme des Amins 10–20 Stunden bei der niederen Temperatur belassen (getempert), so ist der Zerfall nur wieder bei  $-20^{\circ}$  bei 60 mm Hg zu erreichen. Wir haben hier zwischen einer Wiederaufnahme und der „Verfestigung“ der Verbindung unterschieden. So stellen wir uns auch die  $\text{O}_2$ -Aufnahme beim Kupferdichromit vor, die rasch erfolgt. Durch das anwesende  $\text{CO}$  bleibt dem Kupferchromat keine Zeit, sich zu verfestigen<sup>2)</sup>; in Übereinstimmung damit ist das oxydierte Produkt deshalb auch amorph. So etwa verläuft die Katalyse bis etwa  $150^{\circ}$  (Abb. 3). Die bis  $130^{\circ}$  beobachtete Steigerung des Umsatzes ist einfach eine temperaturbedingte Beschleunigung der  $\text{CO}/\text{O}_2$ -Reaktion. Im Gebiet von  $150$ – $200^{\circ}$  überwiegt die  $\text{CO}$ -Adsorption<sup>3)</sup>. Die Oberfläche des Katalysators wird dadurch langsam

<sup>1)</sup> J. HUTER, Dissertation, Dresden 1934; unveröffentlicht. — A. SIMON u. H. KIMMERLE, Z. anorg. allg. Chem. **202** (1931), 385.

<sup>2)</sup> Man kann sich bei der im stöchiometrischen Verhältnis erfolgenden  $\text{O}_2$ -Aufnahme des Chromits die Absorption auch als Vorstufe der Reaktion zum Dichromat vorstellen, wobei das  $\text{CO}$  schon reduzierend wirkt, bevor es zur stabilen Dichromatbildung kommt.

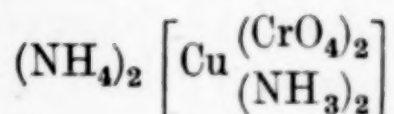
<sup>3)</sup> E. C. LORY, J. physic. Chem. **37** (1933), 685.



fortschreitend vergiftet; der katalytische Umsatz fällt (Ast *A—B* der Kurve Abb. 3, S. 144). Steigert man jetzt die Temperatur auf 200°, so wird das CO an der Oberfläche wieder beweglich und diese für O<sub>2</sub> frei. Als Ergebnis steigt die Katalyse wieder an (Teil *C—D*, Abb. 3). Infolge der erhöhten Temperatur ist der Umsatz noch etwas höher als bei 150°. Von 220° ab fällt nun nach Ausweis der Abb. 3 (Ast *E—F*) die Katalyse wieder ab. Wenn das auch sicherlich zum Teil auf eine bei dieser Temperatur beginnende Gitterumwandlung des Katalysators zu der des Sinterprodukts zurückzuführen ist, wie die Röntgenbilder Abb. 1 (S. 139) Nr. 3 und 5 bzw. 9 erkennen lassen, so zeigen doch andererseits die Röntgenaufnahmen Nr. 7 und 8, daß sich diese Umwandlung sehr langsam vollzieht. Nach 20stündigem Tempern des Katalysators bei 220° ist so sein Röntgendiagramm dem des Ausgangsproduktes (Abb. 1, Nr. 4) noch wesentlich ähnlicher als dem Sinterprodukt (Abb. 1, Nr. 5), oder dem des 50 Stunden getemperten Präparates A (Abb. 1, Nr. 9). Da die Katalyse aber schon nach 20 Stunden bei 220° merklich nachläßt (Abb. 3, Ast *E—F*), so muß man schließen, daß noch feinere, von der Röntgenanalyse nicht angezeigte Veränderungen, wahrscheinlich der Oberfläche, statthaben. Hier wird nun durch die erhöhte Temperatur die Verfestigungsreaktion beschleunigt, d. h. die Ausbildung eines stabilen Kupferdichromats begünstigt werden. Ein solches Dichromat ist nach Ausweis der Abb. 5 und 6 schwerer reduzierbar. Das muß aber zu dem beobachteten Rückgang der Katalyse führen.

### Zusammenfassung

1. Ein durch thermische Zersetzung des Komplexes



hergestelltes Kupferchromit erweist sich als weitgehend amorph. Es wird nachgewiesen, daß sein Röntgendiagramm weder mit einem Gemisch von CuO und Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, noch mit dem Sinterprodukt dieser beiden Oxyde identisch ist. Es hat wahrscheinlich salzartigen Aufbau.

2. Das Kupferchromit ist katalytischen Untersuchungen hinsichtlich der CO-Verbrennung unterworfen worden. Zwischen 20° und 130° C wies der Katalysator stabile Aktivität auf. Wasserdampf im Versuchsgasgemisch hatte in diesem Temperaturbereich nur eine geringe Verschlechterung der katalytischen Wirksamkeit zur Folge. In Analogie zum Berylliumchromit ergab sich bei 150° C ein allmähliches Nachlassen der katalytischen Wirksamkeit infolge sehr fest

an der Oberfläche des Katalysators adsorbierten CO. Diese Störung kann durch Erhöhen der Temperatur auf 200° behoben werden. Oberhalb 200° C erleidet das Kupferchromit irreversible Veränderungen infolge Kristallisation usw. Die Aktivität sinkt allmählich ab.

3. Es sind Versuche zur Herstellung von Kupferdichromat unternommen worden:

- a) aus Chromsäure und Kupferhydroxyd,
- b) aus Natriumdichromat- und Kupferchloridlösungen.

Die angewendeten Methoden haben nicht zum kristallisierten Kupferdichromat geführt.

4. Zwei als Kupferdichromat bezeichnete Präparate sind auf ihre katalytische Wirksamkeit hinsichtlich der CO-Verbrennung untersucht worden. Im Vergleich mit dem Kupferchromitkatalysator ergab sich eine wesentlich niedrigere Aktivität.

5. Es wird versucht, ein qualitatives Bild des Mechanismus der Katalyse zu entwickeln. Die katalytische CO-Verbrennung durch Luft-Sauerstoff beruht darnach auf einem Pendeln des Katalysators zwischen Kupferchromit und Kupferdichromat.

***Dresden, Institut für anorganische und anorganisch-technische Chemie der Technischen Hochschule.***

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Juli 1941.



## Über das Verhalten der Erdalkalimetalle zueinander

VON WILHELM KLEMM UND GEORG MIKA

Mit 5 Abbildungen im Text

Über das Verhalten der Alkalimetalle zueinander ist kürzlich eine zusammenfassende Übersicht gegeben worden<sup>1)</sup>. Demnach ist Lithium mit allen anderen Alkalimetallen im festen und geschmolzenen Zustande nicht mischbar, Natrium bildet mit Kalium und Caesium, nicht dagegen mit Rubidium eine Verbindung, Kalium, Rubidium und Caesium sind im festen und flüssigen Zustande vollständig mischbar.

Über das Verhalten der entsprechenden Elemente der II. Gruppe des periodischen Systems (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) zueinander ist noch verhältnismäßig wenig bekannt. Das Verhalten des Be ist bisher so gut wie überhaupt noch nicht untersucht<sup>2)</sup>. Von Magnesium ist bekannt, daß es mit Calcium und Barium Verbindungen bildet<sup>3)</sup>. Das Verhalten der Erdalkalimetalle zueinander ist bisher noch nicht untersucht worden. In Analogie zu den schweren Alkalimetallen war auch hier weitgehende Mischbarkeit zu erwarten. Ein wesentlicher Unterschied liegt jedoch darin, daß Kalium, Rubidium und Caesium das gleiche Gitter besitzen, während sich bei den Erdalkalimetallen beim Übergang von Calcium und Strontium (kubisch-flächenzentriert) zum Barium (kubisch-raumzentriert) ein Gitterwechsel findet.

Zur Untersuchung der Systeme der Erdalkalimetalle schien es von vornherein wenig ratsam, thermische Analysen durchzuführen;

<sup>1)</sup> B. BÖHM u. W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. **243** (1939), 69.

<sup>2)</sup> Eine kurze Notiz über die Legierungsfähigkeit von Be und Ca findet man bei: W. KROLL u. E. JESS, Wiss. Veröff. Siemens-Konzern **10** (1931), H. 2, 30. Versuche über die Legierungsfähigkeit von Be und Mg finden sich bei: G. OESTERHELD, Z. anorg. allg. Chem. **97** (1916), 14; R. J. M. PAYNE u. J. L. HAUGHTON, J. Inst. Metals **49** (1932), 363/64.

<sup>3)</sup> Mg/Ca: L. STOCKEM, Metallurgie **9** (1906), 149; N. BAAR, Z. anorg. allg. Chem. **70** (1911), 362/66; R. KREMAN, H. WOSTALL u. H. SCHÖPFER, Forschungsarb. Metallkunde Röntgenmetallogr. **1922**, H. 5. Mg/Ba: G. GRUBE u. A. DIETRICH, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **44** (1938), 758.

denn einmal findet man beim Erstarren der Erdalkalimetalle nach den Angaben verschiedener Autoren<sup>1)</sup> nur schwache thermische Effekte. Zum anderen haben v. ANTROPOFF und FALK<sup>2)</sup> gezeigt, daß der Schmelzpunkt von Calcium in starkem Maße von der Reinheit des Elementes abhängt und daß sich insbesondere sehr kleine Stickstoffgehalte störend bemerkbar machen. Wir haben daher die thermische Analyse vorläufig zurückgestellt und uns mit einer röntgenographischen Untersuchung begnügt. Dabei mußte bei der Herstellung der Legierungen auf die große Empfindlichkeit der Elemente gegen Feuchtigkeit, Sauerstoff, Stickstoff usw. Rücksicht genommen werden.

Die als Ausgangsmaterial verwendeten Metalle verdanken wir der Liebenswürdigkeit der I. G. Farbenindustrie, Werk Bitterfeld. Um über die Reinheit einen Anhaltspunkt zu erhalten, haben wir sowohl den Gehalt der einzelnen Elemente an Calcium, Strontium und Barium durch Fällung als Oxalat, Sulfat und Chromat bestimmt, als auch den Metallgehalt durch Bestimmung des bei der Zersetzung mit verdünnten Säuren entwickelten Wasserstoffs gemessen.

Die für die Analysen erforderlichen Proben wurden unter wasserfreiem Benzol mit einem Korundscheibchen von oberflächlichen Verunreinigungskrusten befreit, unter Benzol oder Paraffinöl entsprechend zerkleinert und benzolfeucht in ein evakuierbares Wägerohr gebracht. Dieses wurde dann sorgfältig evakuiert, so daß das Benzol verdampfte, und im evakuierten Zustande gewogen. Dann ließ man Argon einströmen und füllte die Proben in die Analysengefäße. Die Rückwägung des Wägerohres erfolgte wieder im evakuierten Zustand.

Das Ergebnis der Analysen zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1  
Metallgehalt in %

Metall	gewichts-analytisch	H <sub>2</sub> Entwicklung
Ca	99,1	98,1
Sr	98,3	97,2
Ba	98,9	97,6

Die Reinheit der Proben genügte demnach für den vorliegenden Zweck.

<sup>1)</sup> G. GRUBE u. A. DIETRICH, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 44 (1938), 755; W. BILTZ u. F. WEIBKE, Z. anorg. allg. Chem. 193 (1931), 297; K. W. RAY u. R. G. THOMPSON, Metals and Alloys 1 (1930), 314.

<sup>2)</sup> A. v. ANTROPOFF u. E. FALK, Z. anorg. allg. Chem. 187 (1930), 405/6.



Zur Herstellung der Präparate für die röntgenographische Untersuchung füllte man entsprechend vorbehandelte und gewogene Proben unter strömendem Argon in kleine Tiegel aus kohlenstoffarmem Eisen, die verschraubbar waren. Die Tiegel wurden dann in einen Eisenzylinder gestellt, der durch eine mechanische Einrichtung in einer mit Argon füllbaren Quarzapparatur kräftig durch auf- und abgehende Bewegungen geschüttelt werden konnte. Unter Argon wurden dann die Proben bis etwa  $950\text{--}1000^\circ\text{C}$  erhitzt; dann ließ man sie unter kräftigem Schütteln langsam abkühlen, so daß Seigerungen beim Erkalten nach Möglichkeit vermieden wurden. Nach dem Abkühlen schraubte man den Deckel ab und setzte das Tiegelchen in die ebenfalls von Argon durchströmte Bohr- und Abfülleinrichtung (Abb. 1), in der der Tiegel durch Schrauben festgehalten

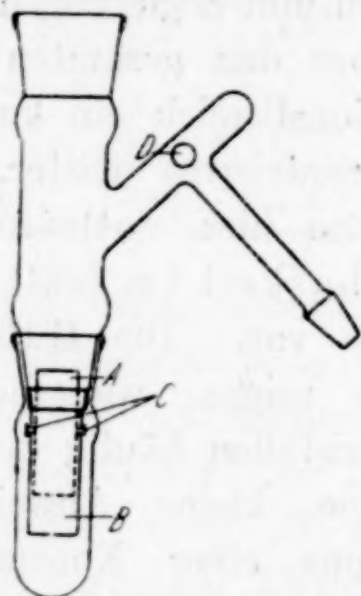


Abb. 1

## Bohr- und Abfülleinrichtung

- A = Schmelztiegel
- B = Eisenzylinder
- C = Schrauben
- D = Ansatz für Markröhrchen

wurde. Mit einem mechanisch angetriebenen Bohrer<sup>1)</sup> wurde dann zunächst die Oberflächenschicht abgebohrt und diese unreinen Bohrspäne in ein seitliches Ansatzrohr abgefüllt. Dann wurden weitere Späne aus dem Innern der Proben hergestellt, die in die Markröhrchen zur röntgenographischen Untersuchung geschüttet wurden.

Die von diesen Proben erhaltenen Röntgendiagramme waren oft etwas unscharf. Dies dürfte zum Teil darauf zurückzuführen sein, daß die Diagramme von Mischkristallen an sich verwaschener sind als die von Kristallen, bei denen die Gitterpunkte ganz regelmäßig besetzt sind. Zum Teil rührt es aber daher, daß die Kristalle durch die mechanische Beanspruchung beim Bohren etwas deformiert sind. Wir versuchten, dies durch Tempern zu beheben. Es gelang uns jedoch nicht, bei dem sehr feinen Material oberflächliche Oxydation infolge Reaktion mit dem Gefäßmaterial ganz zu vermeiden. Wir haben daher lieber die Unschärfe der Diagramme in Kauf genommen, zumal bei den vorliegenden einfachen Gittern auch mit diesen Diagrammen eine zuverlässige Auswertung der Gittertypen und eine leidlich genaue Ausmessung der Gitterkonstanten möglich war.

<sup>1)</sup> Man benutzte eine biegsame Welle, wie sie bei Zahnärzten in Gebrauch ist.

Für die Metalle selbst stimmten die von uns erhaltenen Diagramme mit den Literaturangaben überein. Die erhaltenen Gitterkonstanten sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2  
Gitterabstände der Erdalkalimetalle in Å

Metall	a gef. unget.	a gef. getemp.	Literaturwerte für a
Ca	5,56	5,565	5,56 <sup>1)</sup> ; 5,56 <sup>2)</sup>
Sr	6,05	6,049	6,05 <sup>3)</sup> ; 6,03 <sup>4)</sup> ; 6,06 <sup>5)</sup> ; 6,075 <sup>6)</sup>
Ba	4,99	5,009	5,01 <sup>3)</sup> ; 5,015 <sup>7)</sup> ; 5,04 <sup>2)</sup>

### Das System Calcium/Strontium

In den Diagrammen der Calcium/Strontium-Legierungen fand

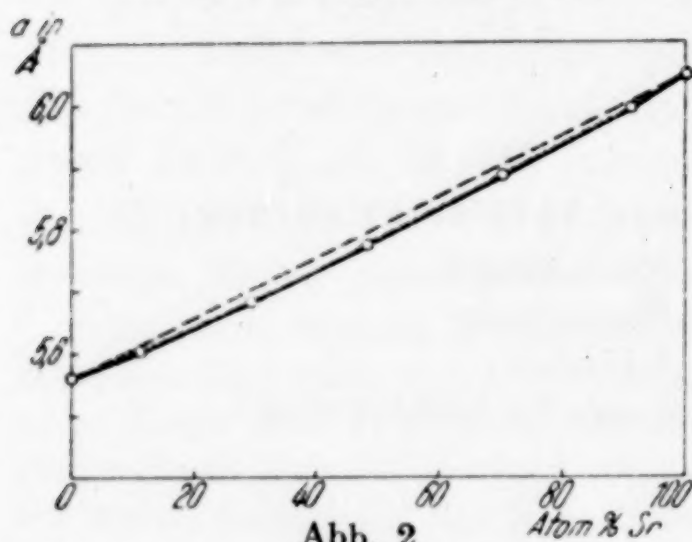


Abb. 2

Gitterkonstanten im System Ca/Sr

sich über den gesamten Konzentrationsbereich ein kubisch-flächenzentriertes Gitter. Es liegt also hier vollständige Mischbarkeit im festen Zustande vor. Die Gitterkonstanten zeigen, wie dies bei Mischkristallen häufig der Fall ist, eine kleine Abweichung im Sinne einer Kontraktion.

Vgl. Abb. 2 und Tabelle 3.

Tabelle 3  
Gitterabstände im System Ca/Sr

Leg. Nr.	Atom % Ca	Atom % Sr	a (Å)
1	9,1	90,9	5,99 <sub>9</sub>
2	30,2	69,8	5,89 <sub>6</sub>
3	52,4	47,6	5,76 <sub>3</sub>
4	70,9	29,1	5,68 <sub>4</sub>
5	88,9	11,1	5,60 <sub>2</sub>

<sup>1)</sup> A. W. HULL, Physic. Rev. 17 (1921), 42; Science [New York] 52 (1921), 227.

<sup>2)</sup> G. L. CLARK, A. J. KING, J. F. HYDE, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 14 (1928), 617/18.

<sup>3)</sup> F. EBERT u. H. HARTMANN, Z. anorg. allg. Chem. 179 (1929), 418.

<sup>4)</sup> F. SIMON u. E. VOHSEN, Z. physik. Chem. 133 (1928), 181.

<sup>5)</sup> F. SIMON u. E. VOHSEN, Proc. nat. Acad. Sci. USA 15 (1929), 695.

<sup>6)</sup> A. J. KING, Proc. nat. Acad. Sci. USA 15 (1929), 337.

<sup>7)</sup> A. J. KING u. G. L. CLARK, J. Amer. chem. Soc. 51 (1929), 1709.



Das System Calcium/Barium

Die hier erhaltenen Röntgendiagramme sind in Tabelle 4 und Abb. 3 zusammengestellt.

Tabelle 4  
Gitterabstände im System Ca/Ba

Leg.-Nr.	Atom-% Ca	a (Å)	AV röntg.	Gittertyp	Bemerkung
1	9,1	5,00	37,9	kub. rz.	Einfüllung: Ca auf Ba
2	11,3	4,99	37,7	„ „	Einfüllung: Ba auf Ca
3	13,2	5,00	37,9	„ „	„ „ „ „
4	21,0	4,92	36,1	„ „	„ „ „ „
5	28,7	4,85	34,6	„ „	„ „ „ „
6	48,3	4,75	32,5	„ „	„ „ „ „
7	59,6	4,67	30,9	„ „	„ „ „ „
8	63,4	4,66	30,7	„ „	„ „ „ „
9	66,2	{ 4,65 5,83	{ 30,5 30,0	{ „ „ kub. flz.	{ „ „ „ „ „ „ „ „
10	68,8	5,83	30,0	„ „	„ „ „ „
11	74,4	5,76	28,9	„ „	„ „ „ „
12	89,0	5,65	27,3	„ „	„ „ „ „

Man erkennt deutlich, daß beim Zulegieren von Calcium zu Barium das kubisch-raumzentrierte Gitter des Bariums bis dicht unter 40 Atom-% Barium erhalten bleibt. Andererseits findet sich zwischen 0 und 30 Atom-% Barium das kubisch-flächenzentrierte Gitter des Calciums. Zwischen 30 und 40 Atom-% Barium treten beide Diagramme nebeneinander auf.

Die Auswertung der Gitterkonstanten ergab, daß das Zweiphasengebiet etwa zwischen 32 und 36 Atom-% Barium liegen dürfte. Die Phasengrenzen beziehen sich auf die Temperatur, bei der sich das innere Gleichgewicht beim Abkühlen eingestellt hat. Wir vermuten, daß dies zwischen 500 und 600°C der Fall war.

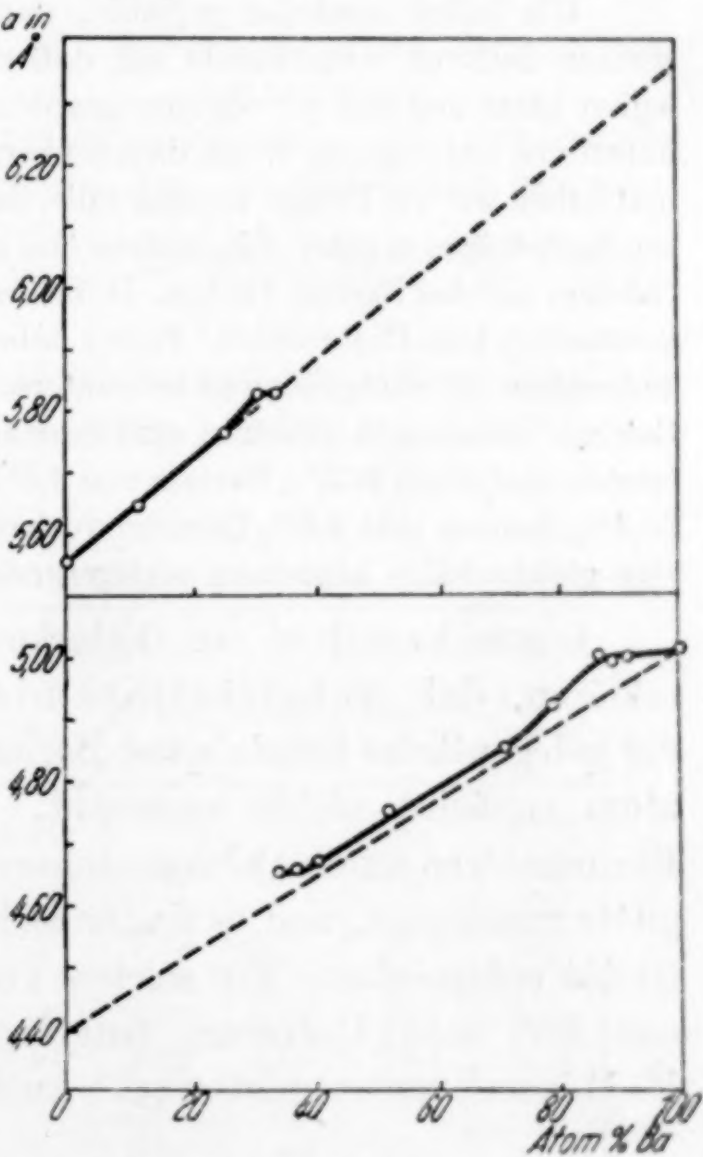


Abb. 3  
Gitterkonstanten im System Ca/Ba

Der Verlauf der Gitterkonstanten zeigt im Gebiet der flächenzentrierten Gitterform nichts Besonderes. Die Werte liegen praktisch auf der Kurve, die man erhält, wenn man die Gitterkonstante des Calciums mit der Gitterkonstante eines hypothetischen Bariums verbindet, das im kubisch-flächenzentrierten Gitter kristallisieren würde. Die Gitterkonstante dieses hypothetischen Bariums ergibt sich aus den Konstanten der kubisch-raumzentrierten Form unter Berücksichtigung der Abhängigkeit der Atomradien von der Koordinationszahl.

Auffällig ist dagegen der Verlauf der Gitterkonstanten im bariumreichen Gebiet. Durch Zulegieren bis zu 15 Atom-% Calcium wird die Gitterkonstante des Bariums praktisch überhaupt nicht verändert. Sie fällt dann im Gebiet zwischen 15 und 30 Atom-% Calcium stark ab und erreicht hier nahezu die Kurve, die man durch eine lineare Verbindung der Gitterkonstante des Bariums mit der eines hypothetischen Calciumgitters in der kubisch-raumzentrierten Form erhält.

Wir haben zunächst geglaubt, daß dieses Konstantbleiben der Gitterkonstanten dadurch vorgetäuscht sei, daß sich das Calcium mit dem Barium nicht legiert hätte und daß wir röntgenographisch reines Barium untersucht hätten. Wir haben uns auf folgende Weise davon überzeugt, daß dies nicht der Fall war: Einmal haben wir die Proben so eingefüllt, daß das Calcium im Barium beim Schmelzen hochsteigen mußte. Ein anderes Mal gingen wir umgekehrt vor, indem wir das Calcium auf das Barium füllten. In beiden Fällen zeigte sich zwischen den Gitterkonstanten kein Unterschied. Ferner haben wir bei einer dritten Probe die gleichen Bohrspäne, die röntgenographisch untersucht wurden, quantitativ auf Barium und Calcium untersucht (Barium als Chromat, Calcium im Filtrat als Oxalat). Wir fanden analytisch 96,5% Barium und 3,5% Calcium, während nach den Einwaagen 96,4% Barium und 3,6% Calcium vorhanden waren. Es hatte also ohne Zweifel eine gleichmäßige Legierung stattgefunden.

Dieses Verhalten der Gitterkonstanten ist am einfachsten so zu erklären, daß Substitutionsmischkristalle vorliegen und daß der gelegentliche Ersatz eines Bariumatoms durch das kleine Calciumatom zunächst nichts ausmacht. Erst wenn verhältnismäßig viele Bariumatome durch Calciumatome ersetzt werden, bricht das Bariumgitter zusammen, und es finden sich mittlere Abstände, die der Additivität entsprechen. Ein solches Verhalten würde den Mischkristallen aus Blei und Cadmium entsprechen, die von E. JENCKEL und H. MÄDER<sup>1)</sup> untersucht sind. Auch hier bleibt die Gitterkonstante

<sup>1)</sup> E. JENCKEL u. H. MÄDER, Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 16 (1937), 499.



des Bleis trotz der Einlagerung des kleineren Cadmiums bis zur Löslichkeitsgrenze, die bei der eutektischen Temperatur allerdings nur 5,69 Atom-% beträgt, konstant.

Freilich war nicht auszuschließen, daß bei den Mischkristallen mit unveränderter Gitterkonstante Additionsmischkristalle vorliegen. Eine Entscheidung hierüber war nur durch Dichtebestimmungen zu erbringen. Wir haben daher eine Reihe von Dichtemessungen durchgeführt. Wesentlich war dafür natürlich, ob die Erdalkalimetalle nicht störende Mengen an dichteren Metallen, insbesondere Eisen, enthielten. Durch Sonderversuche überzeugten wir uns, daß beim Schmelzen nennenswerte Mengen Eisen aus dem Tiegel nicht aufgenommen wurden. Durch eine kolorimetrische Bestimmung ergab sich, daß die Metalle, die vorher 0,03% Eisen enthielten, während der Schmelze weiteres Eisen nur in der Größenordnung von 0,05% aufgenommen hatten.

Die erhaltenen Ergebnisse der Dichtemessungen zeigen Tabelle 5 und Abb. 4. Im Gebiet der bariumarmen Mischkristalle mit Calcium-

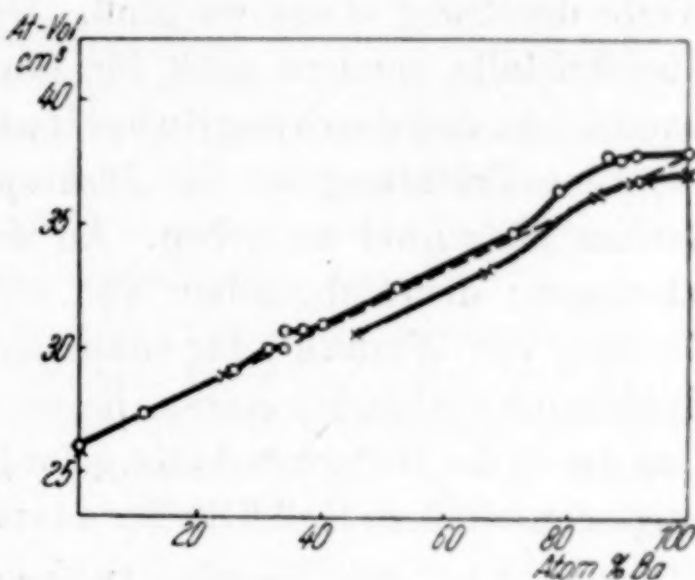


Abb. 4. Atomvolumina der Ca/Ba-Legierungen  
○ röntgenographisch    × pyknometrisch  
Annahme der Substitutionsmischkristalle

Tabelle 5  
Dichtebestimmungen im System Ca/Ba

Leg.-Nr.	Schutzgas	Gittertyp	Atom-% Ca	Dichten			Atomvolumen	
				pykn.	Subst. ber.	Addit. ber.	röntg. Subst.	pykn.
Ba	Vakuum	kub. rz.	—	3,64	3,60	3,60	38,1	37,7
Ba	„	„ „	—	3,67				37,4
Ba	Argon	„ „	—	3,63				37,8
1	„	„ „	7,6 <sub>1</sub>	3,56	3,43	3,71	37,9	36,5
2	„	„ „	7,8 <sub>5</sub>	3,52	3,42	3,72	37,9	36,8
3	„	„ „	14,7 <sub>2</sub>	3,39	3,30	3,86	37,4	36,3
4	„	„ „	32,7 <sub>5</sub>	3,17	3,09	4,60	34,1	33,3
5	„	„ „	54,8 <sub>5</sub>	2,75	2,67	5,91	31,5	30,6
6	„	kub. flz.	75,4 <sub>7</sub>	2,20	2,21	2,93	28,9	29,0
Ca	„	„ „	100	1,55	1,54	1,54	26,0	25,9

struktur ist die Übereinstimmung unter der Annahme von Substitutionsmischkristallen ausgezeichnet.

Nicht ganz so eindeutig sind die Ergebnisse im Gebiet der Bariumstruktur. Für größere Calciumgehalte sind hier allerdings Additionsmischkristalle sicher auszuschließen. Auch sonst folgen im großen und ganzen die Dichten dem für Substitutionsmischkristalle zu erwartenden Verlauf, nur sind die pyknometrisch bestimmten Werte durchweg etwas zu groß. Da dies jedoch nicht nur für die Mischkristalle, sondern auch für Barium selbst gilt, kann kaum ein Zweifel sein, daß durchweg Substitutionsmischkristalle vorliegen.

Eine Erklärung für die Diskrepanzen in den Dichtewerten für Barium ist schwer zu geben. An sich entsprechen sie früheren Erfahrungen; denn abgesehen von älteren Bestimmungen und einer Messung von WEIBKE<sup>1)</sup> für sublimiertes Barium, bei der wohl sicher Hohlräume vorhanden waren, liegen alle neueren Bestimmungen über dem durch die Gitterkonstante geforderten Wert von 3,60 (WEIBKE an umgeschmolzenem Ba 3,612; RICHARDS 3,66; RINCK 3,74; GUNTZ 3,78)<sup>2)</sup>.

Nun ist bei allen derartigen Dichtebestimmungen mit Fehlerquellen zu rechnen: Einmal wird sich die Bildung einer dünnen Hydroxyd- bzw. Oxydhaut nicht ganz vermeiden lassen. Da die Dichte von  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  ungefähr 4,5 beträgt, die von BaO 6,0, würde ein Hydroxydgehalt von 1% zu einer Erhöhung der Dichte des Bariums um 0,009, ein Oxydgehalt von 1% zu einer Erhöhung um 0,024 führen. Um also Dichteerhöhungen von 0,05 und höher, wie wir sie fanden, zu bewirken, müßten 6% Hydroxyd oder 2% Oxyd vorhanden sein. Da es sich bei unseren Proben um kompakte Stücke handelt, die im Vakuum oder unter Argon im Eisentiegel erschmolzen waren und die nach dem Aufsägen des Tiegels mit einem Korundbohrer unter Paraffin von Verunreinigungen befreit worden waren, scheinen Verunreinigungen in dieser Höhe unwahrscheinlich; dem äußeren Anschein nach waren an den Proben im Pyknometer nichtmetallische Anteile überhaupt nicht zu erkennen. Ferner ist damit zu rechnen, daß solche Proben Lunker enthalten und daß man dadurch um 1 bis 2% zu niedrige Dichten erhalten sollte. Mit diesen Lunkern dürfte es zusammenhängen, daß wir bei mehreren Bestimmungen etwas wechselnde Werte erhielten (z. B. für Barium selbst zwischen 3,63 und 3,67).

Unseres Erachtens sprechen demnach ernste Gründe dafür, daß die Abweichungen reell sind und eine Eigentümlichkeit des Bariumgitters darstellen. Das Barium nimmt ja auch insofern eine Sonderstellung ein, als nach einer Berechnung nach W. BILTZ<sup>3)</sup> das Volumen des Elektronengases kleiner ist als beim Strontium,

<sup>1)</sup> F. WEIBKE, zitiert bei A. SAPPER u. W. BILTZ, Z. anorg. allg. Chem. 198 (1931), 188.

<sup>2)</sup> T. W. RICHARDS, L. P. HALL u. B. J. MAIR, J. Amer. chem. Soc. 50 (1928), 3309; E. RINCK, Compt. rend. 193 (1931), 1330; A. GUNTZ, Compt. rend. 141 (1905), 1241.

<sup>3)</sup> W. BILTZ, Raumchemie der festen Stoffe. Leipzig 1934, S. 207.



während man nach allem, was man sonst weiß, einen größeren Wert erwarten sollte. Es kann dies nicht an dem Wechsel des Gittertypus liegen, denn beim Übergang vom kubisch-flächenzentrierten zum kubisch-raumzentrierten Gitter sollten sich die Änderungen in der Packungsdichte und in den Atomabständen etwa ausgleichen. Zur Erklärung könnte man daran denken, ob sich nicht vielleicht beim Bariummetall über eine volle Besetzung der Gitterplätze hinaus 1 bis 2% Bariumatome an Zwischengitterplätzen befinden<sup>1)</sup>. Es wäre sehr interessant, dieser Frage eine eingehende Sonderuntersuchung zu widmen, die allerdings experimentell nicht ganz einfach sein wird<sup>2)</sup>.

Soweit man es aus den Literaturangaben übersehen kann, scheinen auch beim Strontium, das kubisch-flächenzentriert kristallisiert, die pyknometrischen Dichtewerte eine Kleinigkeit höher zu liegen als die röntgenographischen. Beim Calcium dagegen stimmen die nach den beiden Methoden bestimmten Dichten ausgezeichnet überein. Falls der Effekt überhaupt reell ist, würde es sich somit um eine Sonderheit der schweren Erdalkalimetalle handeln.

Trifft unsere Vermutung zu, so wären die Dichten der Legierungen folgendermaßen zu deuten: Beim Legieren mit Calcium würden die Calciumatome nur zum Teil die an normalen Gitterplätzen sitzenden Bariumatome ersetzen; ein anderer Teil dagegen wird Zwischengitterplätze einnehmen, und zwar in etwas stärkerem Maße, als es schon beim Barium selbst der Fall ist; denn die Differenz zwischen röntgenographisch berechneten und pyknometrisch bestimmten Dichten nimmt ja noch etwas zu. Dies wird bis zu etwa 15 Atom-% Calcium gehen. Mit dem Zusammenbrechen des Bariumgitters zwischen 15 und 30 Atom-% Calcium wird sich dann die Zahl der Zwischengitteratome nicht mehr vergrößern.

Einen Hinweis auf die Richtigkeit dieser Deutung kann man darin sehen, daß wir auf der Calciumseite, d. h. im Bereiche des kubisch-flächenzentrierten Gitters, Differenzen zwischen den röntgenographisch und den pyknometrisch gefundenen Dichten nicht gefunden haben. Die Übereinstimmung ist hier ausgezeichnet, Oxyd- und Lunkerfehler gleichen sich hier offenbar aus.

### Das System Strontium/Barium

Im System Strontium/Barium liegen die Verhältnisse ganz ähnlich wie im System Calcium/Barium. Auch hier finden wir eine kubisch-flächenzentrierte und eine kubisch-raumzentrierte Phase. Das Zweiphasengebiet liegt hier bei etwas niedrigeren Bariumgehalten, nämlich zwischen 24 und 30 Atom-% Barium. Diese Vergrößerung des raumzentrierten Mischkristallgebietes war zu erwarten, da ja das Strontium dem Barium nähersteht als das Calcium. Der Verlauf der

<sup>1)</sup> Wahrscheinlicher wäre wohl noch, daß die Zahl der an Zwischengitterplätzen sitzenden Atome noch etwas größer wäre und daß dafür im Gitter eine entsprechende Anzahl von Leerstellen vorhanden wäre.

<sup>2)</sup> Bemerkt darf an dieser Stelle werden, daß sich nach den Literaturangaben (vgl. GMELIN) bei den ebenfalls kubisch-raumzentrierten Alkalimetallen eine Differenz zwischen röntgenographischen und pyknometrischen Dichten nicht findet.

Tabelle 6  
Gitterabstände im System Sr/Ba

Leg.-Nr.	Atom-% Sr	a (Å)	Gittertyp
1	7,7	5,00	kub.-rz.
2	13,5	4,99	„
3	20,4	4,98	„
4	28,9	4,95	„
5	34,0	4,95	„
6	50,4	4,91	„
7	58,8	4,90	„
8	69,4	4,88	„
9	73,5	$\left\{ \begin{array}{l} 4,88 \\ 6,14 \end{array} \right.$	„ kub.-flz.
10	74,8	$\left\{ \begin{array}{l} 4,88 \\ 6,14 \end{array} \right.$	kub.-rz. kub.-flz.
11	79,0	6,13	„
12	88,2	6,10	„

Gitterkonstanten (Tabelle 6 und Abb. 5) ist ähnlich wie im System Calcium/Barium.

Auch hier machen sich im raumzentrierten Gebiet kleine Strontiumgehalte in der Gitterkonstante des Bariums wenig bemerkbar. Das Absinken der Gitterkonstante findet etwa bei der gleichen Kon-

zentration statt wie im System Calcium/Barium.

Unterschiede gegen das System Calcium/Barium liegen im folgenden:

1. Im flächenzentrierten Mischkristallgebiet (Ca-Seite) steigt die Gitterkonstante im System Strontium/Barium etwas stärker an, als es der Mischungsregel entsprechen würde.

Nach dem Zusammenbruch des Bariumgitters, d. h. unterhalb 70 Atom-% Barium, findet man hier etwas kleinere Gitterkonstanten, als es der Mischungsregel entspricht, d. h. also das normale Verhalten.

Dichtemessungen wurden hier nicht durchgeführt.

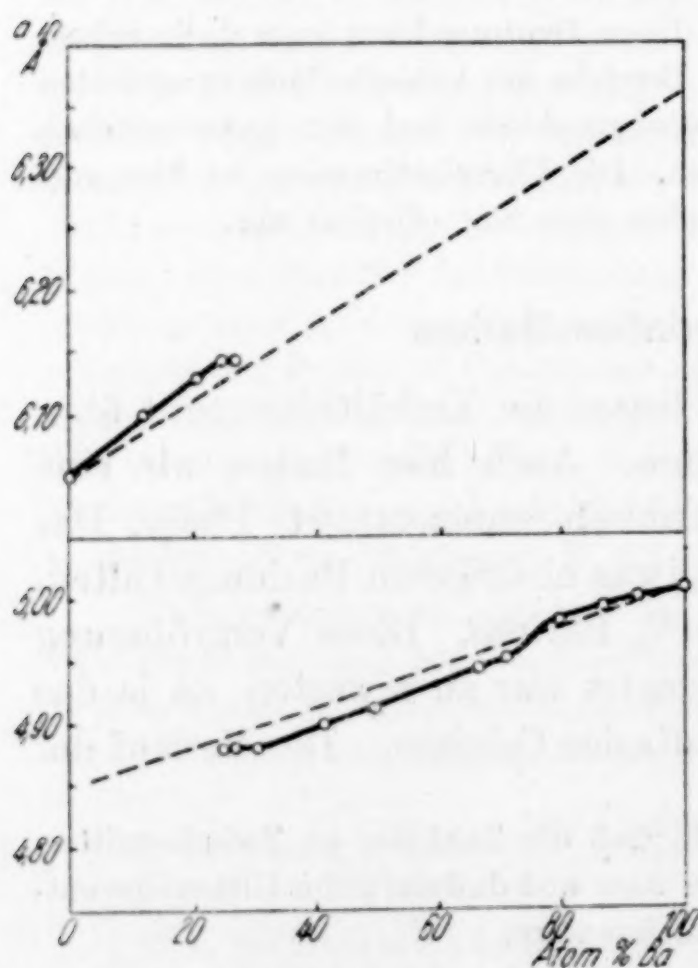


Abb. 5  
Gitterkonstanten im System Sr/Ba



### Übersicht über die Ergebnisse

Aus dem Vorherigen ergibt sich, daß auch die Erdalkalimetalle miteinander weitgehend mischbar sind. Im System Calcium/Strontium ist die Mischbarkeit vollständig. In den Systemen Calcium/Barium und Strontium/Barium macht sich der Wechsel des Gittertypus dadurch bemerkbar, daß schmale Zweiphasengebiete auftreten. Das Zweiphasengebiet liegt im System Calcium/Barium etwa zwischen 32 und 36 Atom-% Barium, im System Strontium/Barium etwa zwischen 24 und 30 Atom-% Barium.

Damit verhalten sich die Erdalkalimetalle grundsätzlich ebenso wie die schweren Alkalimetalle, nur daß dort die Verhältnisse einfacher liegen, da Kalium, Rubidium und Caesium alle in dem gleichen Gittertypus kristallisieren.

Die vorliegende Untersuchung wurde wesentlich dadurch erleichtert, daß uns die I. G. Farbenindustrie, Werk Bitterfeld, das benötigte Calcium zur Verfügung stellte und Strontium und Barium für uns herstellen ließ. Wir möchten auch an dieser Stelle Herrn Direktor Dr. SUCHY für dieses Entgegenkommen herzlich danken.

### Zusammenfassung

Es wurden die Systeme Calcium/Strontium, Calcium/Barium und Strontium/Barium röntgenographisch untersucht. Im System Calcium/Strontium findet sich vollständige Mischbarkeit im festen Zustande. Auch Calcium und Barium sowie Strontium und Barium sind weitgehend miteinander mischbar, nur finden sich hier schmale Zweiphasengebiete, die durch den Unterschied der Gittertypen von Calcium und Strontium einerseits und Barium andererseits bedingt sind.

Die Gitterkonstante zeigt im System Calcium/Strontium, wie erwartet, eine geringe Kontraktion. In den Systemen Calcium/Barium und Strontium/Barium sind die Gitterkonstanten im Gebiet des kubisch-flächenzentrierten Gitters praktisch additiv, im Gebiet des kubisch-raumzentrierten Gitters dagegen findet sich die Additivität nur bei großen Calcium- bzw. Strontiumgehalten; kleinere Gehalte (bis etwa 15 Atom-%) Calcium bzw. Strontium werden dagegen in das Bariumgitter eingebaut, ohne daß eine merkliche Änderung der Gitterkonstante eintritt. Durch Dichtemessungen wurde im System Calcium/Barium wahrscheinlich gemacht, daß Substitutionsmisch-

kristalle vorliegen. Eine eindeutige Aussage ist erschwert, da für Barium selbst sowie für alle Legierungen mit Bariumgitter pyknometrische Dichten gefunden wurden, die etwas höher sind als die röntgenographisch bestimmten.

**Danzig-Langfuhr, Technische Hochschule, Institut für Anorganische Chemie.**

Bei der Redaktion eingegangen am 8. August 1941.



## Lanthanoxxyfluorid

VON WILHELM KLEMM UND HANS-ARTUR KLEIN

Mit 2 Abbildungen im Text

Bekanntlich sind für den Aufbau von Gittern in erster Linie die Mengen- und Größenverhältnisse der Ionen maßgebend, während die Ladungen keine wesentliche Rolle spielen. Da das  $O^{2-}$ - und das  $F^{1-}$ -Ion praktisch die gleiche Größe haben, sollten demnach Oxyfluoride der dreiwertigen Elemente der allgemeinen Formel  $MeOF$  gleiche oder ähnliche Gitter zeigen wie die Difluoride oder Dioxyde. Da das  $La^{3+}$ -Ion ungefähr ebenso groß ist wie das  $Sr^{2+}$ -Ion, sollte man demnach in Analogie zur Flußspatstruktur von  $SrF_2$  beim  $LaOF$  ebenfalls  $CaF_2$ -Struktur erwarten. Wir haben deshalb, einer Anregung von Herrn H. BOMMER folgend, die Gitterstruktur von  $LaOF$  bestimmt.

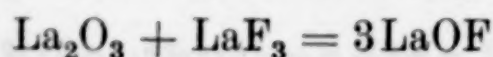
Die Präparate wurden hergestellt aus zerriebenen Gemischen von  $La_2O_3$  und  $LaF_3$ . Das verwandte Lanthanoxxyd verdanken wir der AUERGESELLSCHAFT; es enthielt nach Angabe der Firma etwa 1%  $Nd_2O_3$ , was für den vorliegenden Zweck belanglos war. — Das Fluorid stellte man durch mehrfaches Abrauchen von gefällttem Hydroxyd mit starker Flußsäure her. Das Ende dieser Umsetzung erkennt man daran, daß das Präparat beim Verreiben die für Schichtengitter typischen Gleiterscheinungen zeigt.

Bei der Analyse des Fluorids erwies es sich als notwendig, nach jedem Abrauchen mit  $H_2SO_4$  das gebildete Sulfat in Wasser zu lösen und den Rückstand erneut abzurauchen, bis alles in Lösung gebracht war. Aus den vereinigten, entsprechend eingeeengten Lösungen wurde das Lanthan als Oxalat gefällt. Man erhielt so 70,7%  $La$  (ber.: 70,9%).

Gewogene Mengen Oxyd und Fluorid wurden gründlich verrieben und in einem Platinschiffchen im Hochvakuum auf etwa  $900^\circ$  erhitzt. Sonderversuche zeigten, daß dies Erhitzen zu einer vollständigen Umsetzung  $\sim 36$  Stunden durchgeführt werden mußte. Weitere Untersuchungen ergaben, daß der dabei eintretende Gewichtsverlust auch bei sehr starkem  $LaF_3$ -Gehalt nur unwesentlich war.

## A. Das LaOF-Gitter

Die auf die eben beschriebene Art erhaltenen Präparate wurden dann röntgenographisch untersucht. Wählte man die Mengenverhältnisse so, daß sie entsprechend der Gleichung:



genau der Zusammensetzung des Oxyfluorids entsprachen, so ergab sich ein ganz einfaches Diagramm. Das Gitter ließ sich kubisch indizieren und ergab die Intensitäten, die man für ein LaOF-Gitter vom Flußspatttyp zu erwarten hatte (vgl. Tabelle 1 und Abb. 1).

Tabelle 1

Lanthanoxyfluorid LaOF  
CaF<sub>2</sub>-Typ. —  $a = 5,756 \pm 0,003 \text{ \AA}$ . — CuK<sub>α</sub>-Strahlung

$h \ k \ l$	$\sin^2 \vartheta$		$h \ k \ l$	$\sin^2 \vartheta$	
	gef.	ber.		gef.	ber.
1 1 1	0,053	0,054	2 2 4	0,429	0,429
0 0 2	0,071	0,072	1 1 5 }	0,484	0,483
0 2 2	0,142	0,143	3 3 3 }		
1 1 3	0,197	0,197	0 4 4	0,571	0,572
2 2 2	0,215	0,215	1 3 5	0,627	0,626
0 0 4	0,287	0,286	0 0 6 }	0,642	0,644
1 3 3	0,339	0,340	2 4 4 }		
0 2 4	0,358	0,358	0 2 6	0,715	0,715

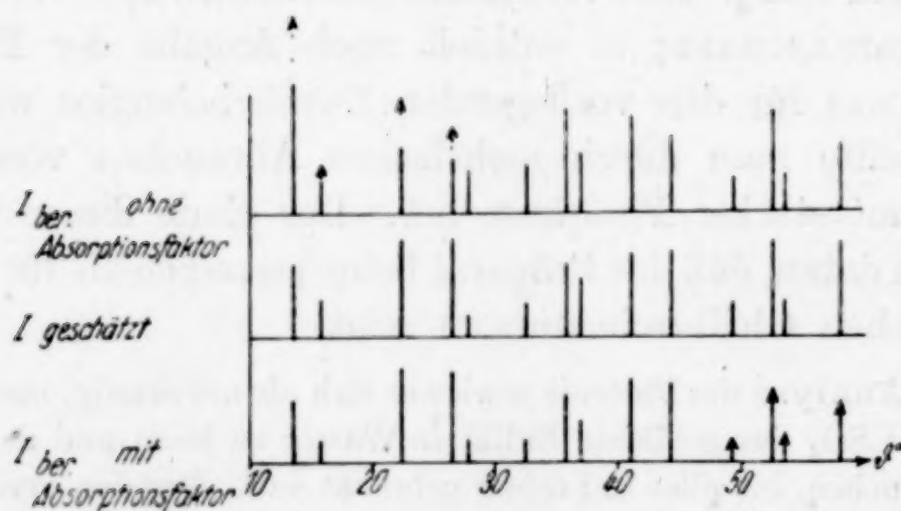


Abb. 1. Intensitätsberechnung für LaOF

Die mit einem durchbrochenen Pfeil versehenen Linien sind im dritteln, die mit einem durchgehenden Pfeil versehenen im halben Maßstab gezeichnet

Aus der gefundenen Gitterkonstante  $a = 5,756 \pm 0,003 \text{ \AA}$  ergibt sich ein La-O- bzw. La-F-Abstand von  $2,49 \text{ \AA}$ . Nach ZACHARIASEN<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> W. H. ZACHARIASEN, Z. Kryst. 80 (1931), 137.



berechnen sich unter Annahme der Koordinationszahl 8 für die Abstände La-F: 2,38 Å, für La-O: 2,56 Å. Der gefundene Wert liegt der Erwartung gemäß zwischen diesen beiden Grenzwerten.

### B. Die Phasenbreite von LaOF

Bekanntlich ist der  $\text{CaF}_2$ -Typ „tolerant“ gegen Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung. Variiert das Verhältnis: Zahl der Anionen zur Zahl der Kationen, so bleiben — wie neuerdings insbesondere durch Arbeiten von E. ZINTL und Mitarbeitern<sup>1)</sup> nachgewiesen wurde — die Kationenplätze stets voll besetzt. Bei einem Unterschuß an Anionen bleiben entsprechende Anionenplätze leer, während bei einem Überschuß Anionen in Leerstellen des Gitters eingebaut werden.

Im vorliegenden Falle konnte man durch Variation der Mengenverhältnisse Oxyd zu Fluorid die Zusammensetzung leicht ändern; es wurde geprüft, wie sich dies auf die Phasenverhältnisse auswirkt. Die Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen sind in Abb. 2 (S. 170) zusammengefaßt, der folgendes zu entnehmen ist:

a) Überschuß an Sauerstoff. Bei einer Steigerung des Verhältnisses O zu F tritt eine geringe Verlagerung sowie eine Aufspaltung einzelner Linien auf; mit einiger Wahrscheinlichkeit bildet sich ein tetragonales Gitter mit  $a = 5,73$  Å und  $c = 5,84$  Å. Genaues läßt sich schwer sagen, da die Abweichung von der kubischen Symmetrie sehr gering ist.

Die Phasengrenze wird hier schnell erreicht. Schon von einer Zusammensetzung an, bei der  $\sim 2$  Mol.-%  $\text{La}_2\text{O}_3$  vorhanden waren, änderten sich die LaOF-Linien nicht mehr und es zeigten sich erste Andeutungen von  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Linien; bei einem Gehalt von 5 Mol.-%  $\text{La}_2\text{O}_3$  an traten die stärksten  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Linien deutlich auf.

b) Überschuß von Fluor. Anders liegen die Verhältnisse bei einem Überschuß von Fluor. LaOF kann erhebliche Mengen  $\text{LaF}_3$  in fester Lösung aufnehmen. Es zeigt sich dies einmal daran, daß selbst bei einem erheblichen Überschuß von  $\text{LaF}_3$  die  $\text{LaF}_3$ -Linien noch nicht auftreten, zum andern ändern sich auch die Gitterkonstanten etwas. Freilich ist die genaue Festlegung der Phasengrenze schwierig, da Habitus und Abstände der Diagramme von LaOF und  $\text{LaF}_3$  nicht sehr verschieden sind, weil die Lagen der zur Streuung im wesentlichen beitragenden Lanthanionen sich nur dadurch unter-

<sup>1)</sup> E. ZINTL u. A. UDGÅRD, Z. anorg. allg. Chem. **240** (1939), 150; E. ZINTL u. U. CROATTO, Z. anorg. allg. Chem. **242** (1939), 79.

scheiden, daß beim LaOF eine kubisch-dichte, beim LaF<sub>3</sub> eine hexagonal-dichte Kugelpackung vorliegt. Zur Unterscheidung können deshalb nur einige Linien des LaF<sub>3</sub>-Gitters mittlerer Stärke dienen. Mit Sicherheit konnten diese LaF<sub>3</sub>-Linien bei einem Präparat mit 62 Mol-% LaF<sub>3</sub> und 38 Mol-% LaOF festgestellt werden. Bei 50:50 Mol-% scheint man sich ungefähr an der Grenze zu befinden; denn

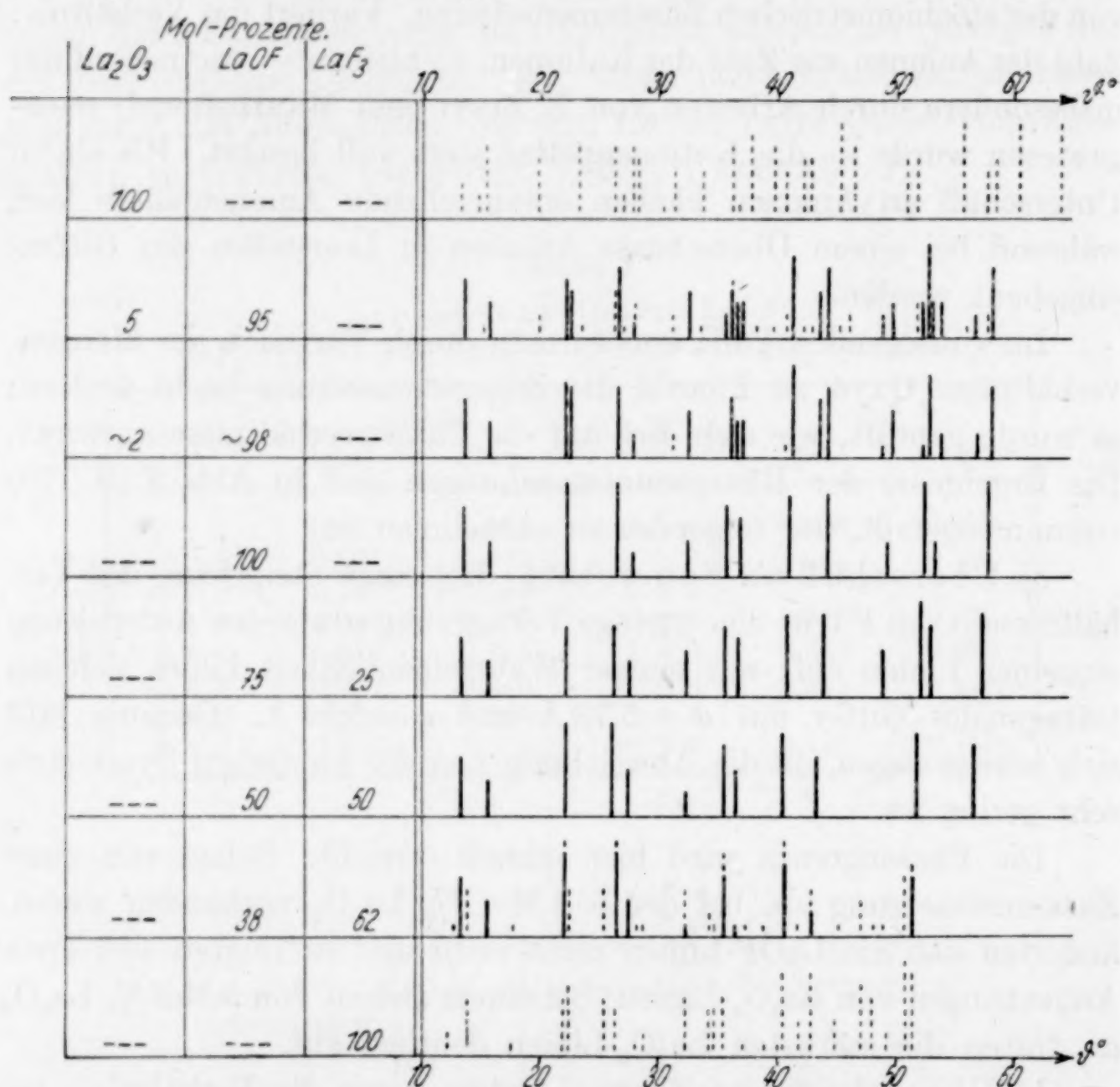


Abb. 2

Debyeaufnahmen zur Bestimmung der Phasenbreiten

einmal liegen hier die LaOF-Linien an den gleichen Stellen wie bei dem Diagramm mit 62 Mol-%, andererseits sind LaF<sub>3</sub>-Linien noch nicht mit Sicherheit zu erkennen. Eine auffällige Verwaschenheit der Linien dieses Diagramms könnte aber damit zusammenhängen, daß LaF<sub>3</sub>-Linien, die, wie betont, praktisch oft mit den Linien des Grenzmischkristalls zusammenfallen, sich schon ganz schwach auszuwirken beginnen. Wir glauben daher, die Mischkristallgrenze etwas niedriger ansetzen zu müssen, also etwa bei 45 Mol-% LaF<sub>3</sub>.



Die Gitterkonstante des LaOF-Gitters wird durch den Einbau zusätzlicher Fluorionen nur sehr wenig verändert; das Gitter wird eine Kleinigkeit aufgeweitet. Man fand für den Grenzmischkristall  $a = 5,816 \pm 0,02 \text{ \AA}$  gegenüber  $a = 5,756$  für reines LaOF und  $a = 5,785 \pm 0,004 \text{ \AA}$  für 75 Mol-% LaOF und 25 Mol-% LaF<sub>3</sub>.

Zusammenfassend läßt sich somit über den Existenzbereich von LaOF sagen, daß die Löslichkeit von La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in LaOF gering ist; sie führt zu einer Deformation des Gitters. Dagegen ist nach der LaF<sub>3</sub>-Seite zu das Existenzgebiet von LaOF recht ausgedehnt.

Die hier gefundene starke Mischkristallbildung zwischen LaOF und LaF<sub>3</sub> erinnert an zahlreiche andere Beispiele, so an die zwischen SrF<sub>2</sub> und LaF<sub>3</sub><sup>1)</sup>. Ganz besonders eng verwandt ist damit auch die von BRAUER und ZINTL<sup>2)</sup> gefundene Löslichkeit von Na<sub>3</sub>As in Na<sub>2</sub>Se, nur daß es sich hier um die Antiformen handelt.

Dagegen ist recht merkwürdig, daß LaOF nur in so geringem Umfange fähig ist, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu lösen; denn im System CeO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> haben ZINTL und CROATTO<sup>3)</sup> Mischkristalle bis zu einer Zusammensetzung von etwa 44 Mol-% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gefunden. Bei ZINTL waren die Kationen eine Kleinigkeit verschieden, in unserem Falle sind es die Anionen. Es ist recht interessant, daß dieser Unterschied sich so kraß bemerkbar macht.

Die hier gefundenen Ergebnisse regen nach verschiedenen Richtungen zu einer Erweiterung an. Wir sind mit der Untersuchung ähnlicher Systeme beschäftigt.

Der AUERGESELLSCHAFT danken wir für die freundliche Überlassung des Lanthanoxyds.

### Zusammenfassung

1. Lanthanoxyfluorid (LaOF) besitzt Flußspatstruktur,  $a = 5,756 \pm 0,003 \text{ \AA}$ .

2. Das LaOF-Gitter kann nur geringe Mengen La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lösen und wird dabei — wahrscheinlich tetragonal — deformiert. Dagegen kann es LaF<sub>3</sub> bis zur Zusammensetzung  $\sim 45 \text{ Mol-\% LaF}_3/55 \text{ Mol-\% LaOF}$  in fester Lösung aufnehmen.

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. E. ZINTL u. A. UDGÅRD, Z. anorg. allg. Chem. **240** (1939), 150.

<sup>2)</sup> G. BRAUER u. E. ZINTL, Z. physik. Chem. Abt. B **37** (1937), 323.

<sup>3)</sup> E. ZINTL u. U. CROATTO, Z. anorg. allg. Chem. **242** (1939), 79.

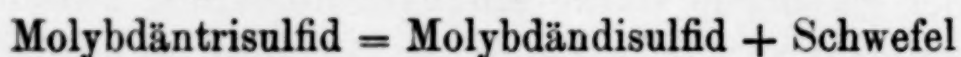
**Danzig-Langfuhr**, Technische Hochschule, Institut für Anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. August 1941.

## Notiz über $\text{MoS}_3$

Von WILHELM BILTZ und ADOLF KÖCHER

Zur Erörterung steht die Frage, ob die Reaktion:



umkehrbar sei oder nicht.

Molybdäntrisulfid ist präparativ bisher nur durch Zersetzung komplexer Verbindungen (Thiomolybdaten) erhalten worden; Versuche von GUICHARD, an Molybdändisulfid Schwefel unter Druck anzulagern, schlugen fehl, und desgleichen auch hiesige Versuche zur Drucksynthese von  $\text{MoS}_2$  mit S (H. HEISEL, 1935); ging man unmittelbar von einem Molybdän-/Schwefelgemisch aus, so wurde der Schwefelüberschuß bei der Temperatursteigerung, die die Entstehung des Disulfids bewirkte, so lebhaft vergast, daß eine Explosion des Syntheseröhrchens nicht zu vermeiden war. Hiernach war eine Synthese von  $\text{MoS}_3$  nicht möglich.

Im Widerspruche zu diesem Befund schienen Messungen von PARRAVANO und MALQUORI<sup>1)</sup> zu stehen. Es ergab sich die Dampfspannung des Schwefels über  $\text{MoS}_3$  zu:

$p$ mm	4,0	28,8	178,6
bei $t^\circ$	355	390	418,

also wesentlich kleiner als die Dampfspannung reinen Schwefels und reversibel, wonach es so aussah, als ob ein echtes Dissoziationsgleichgewicht vorlag.

Wir haben das Verhalten von Molybdäntrisulfid beim Erhitzen in zugeschmolzenen, gleichmäßig temperierten Glasröhrchen geprüft. Handelt es sich um ein Gleichgewicht:  $\text{MoS}_3/\text{MoS}_2/\text{S}$ -Dampf, so muß die Entschwefelung des  $\text{MoS}_3$  zum Stillstande kommen, sobald der betreffende Schwefeldampfdruck in den Röhrchen erreicht wird, d. h. praktisch ausbleiben. Liegt dagegen ein einsinniger Zerfall thermo-

<sup>1)</sup> N. PARRAVANO u. G. MALQUORI, Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] 7 (1928), 19.



labilen Trisulfids in  $\text{MoS}_2$  und S vor, so war dieser auch unter den vorliegenden Bedingungen zu erwarten, sofern eine für eine brauchbare Reaktionsgeschwindigkeit hinreichende Temperatur erreicht war. Das Erhitzungsprodukt wurde durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff auf das Vorhandensein von freiem Schwefel geprüft, sowie röntgenographisch auf das Vorliegen von Molybdändisulfid.

Molybdäntrisulfid wurde nach YAGODA und FALES<sup>1)</sup> durch Fällen einer ameisensauren Lösung von Ammoniummolybdat mit Schwefelwasserstoff hergestellt; das Präparat zeigte nach dem Trocknen im Vakuum bei  $120^\circ$  und dann bei  $180^\circ$  den für getrocknete Gele kennzeichnenden muschligen Bruch und enthielt Molybdän und Schwefel in dem gewünschten Verhältnis 1:3,01 ( $\Sigma\%$  99,1). Das Sulfid gab an Schwefelkohlenstoff bei 12 stündigem Extrahieren im Soxhlet-Gerät keinen Schwefel ab und erwies sich röntgenographisch als amorph. Etwa 2 g Substanz wurden in einem 4 cm langen, argongefüllten und zugeschmolzenen Glasröhrchen 4 Tage auf  $400^\circ$  erhitzt gehalten und dann noch einige Zeit bei  $90^\circ$  getempert, letzteres, damit etwa entstandener freier Schwefel in eine schwefelkohlenstofflösliche Form überging. Äußerlich erschien das Präparat unverändert; ein Schwefelanflug war im Rohr nicht zu bemerken. Die Analyse ergab, nahezu wie vorher, die Zusammensetzung:  $\text{Mo:S} = 1:2,99$  ( $\Sigma\%$  99,7). Aber das Röntgenbild zeigte jetzt deutlich die Linien des Molybdändisulfids, und die Extraktion mit Schwefelkohlenstoff erwies das Vorhandensein freien Schwefels; es hinterblieb ein Extraktionsrückstand von der Zusammensetzung  $\text{Mo:S} = 1:2,45$  ( $\Sigma\%$  99,7); das Trisulfid war also zur Hälfte zerfallen<sup>2)</sup>. Hiernach erscheint Molybdäntrisulfid thermolabil; der Zerfall tritt ein, auch wenn keine Möglichkeit gegeben ist, daß die entsprechende Schwefelmenge in die Gasphase übergeht. Dies steht im Einklange mit dem Umstande, daß es unmöglich war,  $\text{MoS}_3$  aus  $\text{MoS}_2$  und S zu synthetisieren, und ordnet das Molybdäntrisulfid in die Klasse der Stoffe ein, die ihre Existenz lediglich dem Abbau von Verbindungen höherer Ordnung verdanken.

Es fragt sich, wie das Ergebnis von PARRAVANO und MALQUORI zu deuten ist. Am einfachsten wohl so, daß dem Zerfall des Tri-

<sup>1)</sup> H. YAGODA u. H. FALES, J. Amer. chem. Soc. 58 (1936), 1496.

<sup>2)</sup> Der Effekt zeigte sich nur andeutungsweise, wenn  $\text{MoS}_3$  statt auf  $400^\circ$  nur auf  $300^\circ$  erhitzt wurde.

sulfids in Disulfid und Schwefelschmelze, als dem Primärvorgange, eine Adsorption des Schwefels an das sehr lockere Sulfidgemisch folgt. Hiernach betreffen die Schwefeldampfdruck-Bestimmungen adsorbierten Schwefel, und es wäre nicht merkwürdig, daß diese Drucke kleiner sind als die von Schwefel in Substanz, und daß sie sich umkehrbar einstellen.

**Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorg. Chemie.  
Göttingen, Universität.**

Bei der Redaktion eingegangen am 28. August 1941.



## Über die Amide des dreiwertigen Chroms und Kobalts

Von O. SCHMITZ-DUMONT, J. PILZECKER und H. F. PIEPENBRINK

Mit 7 Abbildungen im Text

A. Einleitung. — B. Chrom(III)-amid. 1. Darstellung von Chrom(III)-amid. 2. Umsatz von Hexamminchrom(III)-nitrat mit Kaliumamid. 3. Zusammensetzung des Reaktionsproduktes. 4. Eigenschaften des Chrom(III)-amids. 5. Bildungsmechanismus und Struktur des Chrom(III)-amids. 6. Entwicklung einer Strukturformel. 7. Der amphotere Charakter des Chrom(III)-amids. 8. Eigenschaften der Chrom(III)-amidosalze. 9. Vergleich des Chrom(III)-amids mit Chrom(III)-hydroxyd. — C. Kobalt(III)-amid. 1. Darstellung von Kobalt(III)-amid. 2. Eigenschaften des Kobalt(III)-amids. 3. Bildungsmechanismus und Struktur des Kobalt(III)-amids. 4. Der amphotere Charakter des Kobalt(III)-amids. — D. Gegenüberstellung der Amide und Hydroxyde des 3wertigen Chroms und Kobalts. — E. Beschreibung der Versuche.

### A. Einleitung

Während die Chemie der Metallhydroxyde von verschiedenen Forschern auf das eingehendste bearbeitet wurde und im großen und ganzen als abgeschlossen gelten kann, bestehen in der Chemie der analogen Metallamide noch große Lücken. Dies gilt insbesondere für die Amide der Übergangselemente. Außer vom Titan<sup>1)</sup> und Zirkon<sup>2)</sup> wurden bisher noch vom zweiwertigen Kobalt<sup>3)</sup>, Nickel<sup>4)</sup> und Silber<sup>5)</sup> Amide dargestellt, die aber zum größten Teil noch nicht genau untersucht wurden<sup>6)</sup>. Gerade bei den Amiden der Übergangselemente sind interessante physikalische und chemische Eigenschaften zu erwarten in Analogie zu den entsprechenden Metallhydroxyden. Ein sehr charakteristisches Hydroxyd dieser Reihe

<sup>1)</sup> A. STÄHLER, Ber. dtsch. chem. Ges. **38** (1905), 2629.

<sup>2)</sup> A. STÄHLER, Ber. dtsch. chem. Ges. **38** (1905), 2617.

<sup>3)</sup> F. W. BERGSTROM, J. Amer. chem. Soc. **46** (1924), 2631.

<sup>4)</sup> G. S. BOHART, J. physic. Chem. **19** (1915), 537.

<sup>5)</sup> P. FRANKLIN, Z. anorg. Chem. **46** (1905), 16.

<sup>6)</sup> Die Darstellung von Mangan(II)-amid durch Umsatz von  $\text{Mn}(\text{SCN})_2$  mit  $\text{KNH}_2$  wurde von F. W. BERGSTROM [J. Amer. chem. Soc. **46** (1924), 1552] versucht; jedoch konnte das Manganamid nicht rein erhalten werden.

ist das Chrom(III)-hydroxyd, das durch sein amphoterer Verhalten, seine Eigenschaften als Gel und die Unfähigkeit, im Laufe der normalen Alterung in den kristallinen Zustand überzugehen, auffällt<sup>1)</sup>. Es mußte von wissenschaftlichem Interesse sein, das diesem Hydroxyd entsprechende Amid darzustellen und sein physikalisches und chemisches Verhalten, insbesondere seine Reaktionen in flüssigem Ammoniak, zu untersuchen. Komplexchemisch verhält sich das 3wertige Chrom weitgehendst analog dem 3wertigen Kobalt. Die Hydroxyde zeigen allerdings charakteristische Unterschiede. Kobalt(III)-hydroxyd ist im Gegensatz zum Chrom(III)-hydroxyd kein Gel und zeigt auch keine amphoteren Eigenschaften. Die Frage, ob zwischen den Amiden des Chroms und Kobalts ähnliche Unterschiede bestehen, konnte a priori nicht beantwortet werden. Für die Chemie der Metallamide wäre ein Vergleich der Amide des Chroms und Kobalts besonders kennzeichnend. Wir haben deshalb nicht nur Chrom(III)-amid, sondern auch Kobalt(III)-amid dargestellt und berichten im folgenden über die Gewinnung und Eigenschaften dieser beiden Verbindungen.

### B. Chrom(III)-amid

1. Darstellung von Chrom(III)-amid. Chrom(III)-hydroxyd kann man darstellen durch Umsatz eines löslichen normalen Chrom(III)-salzes, wie z. B. Hexaquochochrom(III)-nitrat mit Kaliumhydroxyd in wäßriger Lösung. Nach der von P. PFEIFFER<sup>2)</sup> entwickelten Theorie der additiven Salzbildung werden bei der Chromhydroxydfällung den Hexaquochochromionen durch die OH-Ionen jeweils 3 Protonen unter Bildung von 3 Mol. Wasser entzogen:  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+} + 3\text{OH}^- \longrightarrow [(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cr}(\text{OH})_3] + 3\text{H}_2\text{O}$ . Danach sollte als Primärprodukt Triaquochochrom(III)-hydroxyd entstehen. Tatsächlich ist von verschiedenen Forschern<sup>3)</sup> ein Hydroxyd erhalten worden, dessen stöchiometrische Zusammensetzung dem Primärprodukt entspricht. Allerdings ist es unwahrscheinlich, daß sich dieses Hydroxyd aus einzelnen Triaquochochromhydroxydmolekülen aufbaut. Wenn derartige Moleküle auch primär entstehen, so findet doch sehr schnell ein Aggregationsvorgang statt, der zu mehr oder weniger hochmolekularen Gebilden führt. So dürfte es auch abwegig sein,

<sup>1)</sup> Vgl. bei R. FRICKE u. G. F. HÜTTIG, Hydroxyde und Oxydhydrate. Handb. d. allg. Chemie, Bd. 9 (1937).

<sup>2)</sup> P. PFEIFFER, Ber. dtsch. chem. Ges. **39** (1906), 1864, 1879.

<sup>3)</sup> R. FRICKE u. O. WINDHAUSEN, Z. anorg. allg. Chem. **132** (1924), 273; A. HANTZSCH u. E. TORKE, Z. anorg. allg. Chem. **209** (1932), 60.



für die Chromhydroxyde normale Komplexformeln aufzustellen, wie dies durch A. HANTZSCH<sup>1)</sup> geschehen ist.

Dem Hexaquo chromion entspricht im Ammonosystem das Hexamminchrom(III)-ion, dem OH-Ion das NH<sub>2</sub>-Ion. Es war daher zu vermuten, daß beim Zusammentreffen von NH<sub>2</sub>-Ionen mit

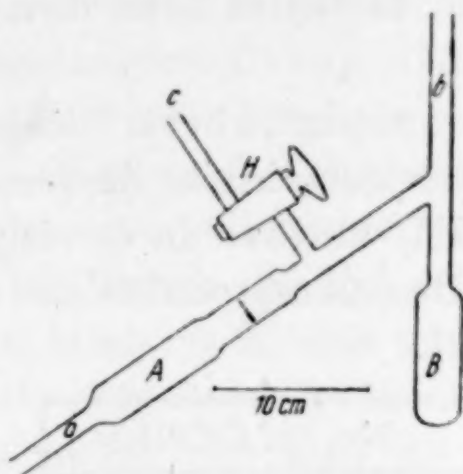
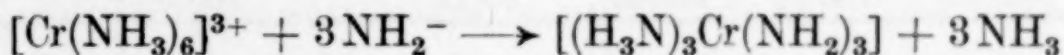


Abb. 1

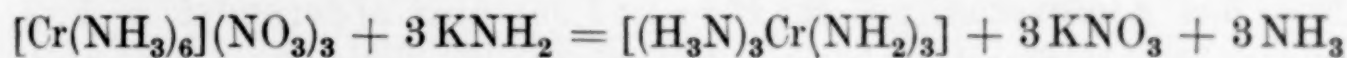
Druckapparat zur Darstellung von Metallamiden in flüssigem Ammoniak

Das Rohr C mit dem Hahn H steht senkrecht zur Zeichenebene. Das Kücken des Hahnes wird durch eine nicht eingezeichnete, federnde Klammer am Herauspringen verhindert.

den Hexamminchrom(III)-ionen in flüssigem Ammoniak als Reaktionsmedium den Komplexionen ebenfalls je 3 Protonen entzogen würden, und zwar unter Bildung von 3 Mol. Ammoniak:



Als Primärprodukt war danach Triamminchrom(III)-amid zu erwarten, das sich beim Umsatz des Hexamminchrom(III)-nitrats mit dem basenanalogen Kaliumamid in flüssigem Ammoniak bilden sollte:



2. Umsatz von Hexamminchrom(III)-nitrat mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak. Zur Durchführung der Reaktion bedienten wir uns einer Druckapparatur (Abb. 1), um möglichst unabhängig von der Temperatur zu sein bzw. diese weitgehend variieren zu können. Die von uns verwandte Apparatur besteht im wesentlichen aus zwei miteinander in Verbindung stehenden röhrenförmigen Gefäßen (A und B); das eine ist von dem anderen durch eine Glasfrittenplatte getrennt, so daß entstehende Niederschläge abfiltriert und ausgewaschen werden können (Näheres siehe im Versuchsteil). Bei der Vereinigung der im Schenkel B der Apparatur aus metallischem Kalium in flüssigem Ammoniak hergestellten Kaliumamidlösung mit der im Schenkel A befindlichen Lösung des Hexamminsalzes fiel ein hellrosaer, flockiger Niederschlag aus, der nach eintägigem Stehen abfiltriert und gründlichst mit flüssigem Ammoniak ausgewaschen wurde. Nach dem Ablassen des Ammo-

<sup>1)</sup> A. HANTZSCH u. E. TORKE, Z. anorg. allg. Chem. **209** (1932), 60.

niaks führte man den Niederschlag unter peinlichstem Luftausschluß in eine andere Apparatur (Abb. 4, S. 196) über und befreite ihn dort durch Überleiten von Stickstoff bei 0° C vom anhaftenden Ammoniak. Mittels einer besonderen Hilfsapparatur (Abb. 5, S. 196) füllte man das Reaktionsprodukt innerhalb einer Atmosphäre strömenden Stickstoffs in gewogene Glaskirschen und führte es nach dem Zerschmelzen derselben der Analyse zu.

3. Zusammensetzung des Reaktionsproduktes. Die vollkommen nitratfreie Substanz hatte die stöchiometrische Zusammensetzung  $\text{Cr}(\text{NH}_2)_3$  des einfachen Chrom(III)-amids. In der folgenden Tabelle sind die Analysendaten der Reaktionsprodukte aus drei verschiedenen Versuchen zusammengestellt.

	I	II	III	Ber. für $\text{Cr}(\text{NH}_2)_3$
$\text{NH}_2$	47,19	47,34	47,16	48,03
Cr	50,15	50,98	50,83	51,97
K	2,68	1,74	1,73	—
Summe	100,02	100,06	99,72	100,00

Als weiterer Beweis für die angenommene Formel und zugleich für die Dreiwertigkeit des Chroms ist eine Wasserstoffbestimmung anzusehen, die durch Verbrennen der Substanz unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen (vgl. Versuchsteil) ausgeführt wurde. Es ergab sich das Atomverhältnis  $\text{N}:\text{H} = 1:1,96$ , also abgerundet  $= 1:2$ , wie es das Vorhandensein von  $\text{NH}_2$ -Gruppen verlangt.

Die Substanzen enthielten stets geringe Mengen Kaliumamid, die sich durch flüssiges Ammoniak nicht herauswaschen ließen. Hierin ähnelt die Fällung des Chrom(III)-amids durchaus der des Chrom(III)-hydroxyds. Dieses, aus wäßriger Lösung mittels Kalilauge gefällt, hält bekanntlich hartnäckig geringe Kaliumhydroxydmengen zurück. Das beste Chromamidpräparat war 97,5%ig.

Während es also leicht gelingt, unter den von uns gewählten Versuchsbedingungen aus Hexamminchrom(III)-nitrat und Kaliumamid ziemlich reines Chrom(III)-amid darzustellen, führt nach G. S. BOHART<sup>1)</sup> die Reaktion von Ammoniumtetrarhodanatodiamminchromat(III)  $[(\text{NCS})_4\text{Cr}(\text{NH}_3)_2]\text{NH}_4$  mit Kaliumamid zu einem komplizierten Gemisch, das mindestens 4 verschiedene Verbindungen enthält, deren Natur noch nicht aufgeklärt wurde.

4. Eigenschaften des Chrom(III)-amids. Chrom(III)-amid ist eine feinpulvrige röntgenamorphe Substanz von hellrosaer Farbe. Häufig wurde es in-pyrophorem Zustande erhalten, worauf

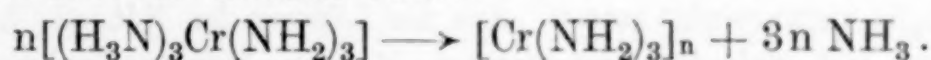
<sup>1)</sup> G. S. BOHART, J. physic. Chem. 19 (1915), 537.



wir noch später zurückkommen werden. Nichtpyrophore Präparate entzündeten sich beim Erhitzen an der Luft und brennen unter Umständen explosionsartig mit lautem Knall ab. Bringt man es bei völligem Luftausschluß (Stickstoffatmosphäre) mit Wasser in Berührung, so löst sich das Amid zunächst mit bordeauxroter Farbe zu einer trüben Lösung auf. Allmählich erfolgt Hydrolyse unter Abscheidung von Chrom(III)-hydroxyd. Über die in wäßriger Lösung stattfindenden Vorgänge soll in einer anderen Arbeit berichtet werden.

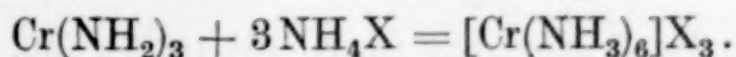
Chromamid unterliegt, besonders wenn es unter flüssigem Ammoniak aufbewahrt wird, Alterungsvorgängen, wie sie auch in der Chemie der Metallhydroxyde zu finden sind. Sie kommen zum Ausdruck in einer mit der Zeit sich verringernden Reaktivität, z. B. gegenüber Ammoniumsalzen und Kaliumamid in flüssigem Ammoniak und auch im Verhalten beim thermischen Abbau. Der Alterungszustand ist offenbar von Einfluß auf das Bild des isothermen tensimetrischen Abbaus. Da die Versuche hierüber noch nicht abgeschlossen sind, wollen wir uns mit dieser kurzen Bemerkung begnügen.

5. Bildungsmechanismus und Struktur des Chrom(III)-amids. Das bei dem Umsatz von Hexamminchrom(III)-nitrat mit Kaliumamid als Primärprodukt anzunehmende Triamminchrom(III)-amid,  $(\text{H}_3\text{N})_3\text{Cr}(\text{NH}_2)_3$ , ist offenbar nicht beständig und spaltet die additiv gebundenen  $\text{NH}_3$ -Moleküle spontan ab. Dieser Vorgang hat eine Aggregation zur Folge, die zu einem mehr oder weniger hochmolekularen Gebilde führt:



Für den polymeren Zustand des Chromamids spricht zunächst das Verhalten gegenüber wäßrigen Säuren. Die monomolekulare Verbindung sollte mit verdünnten Säuren Triaquotriamminsalz liefern:  $[\text{Cr}(\text{NH}_2)_3] + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{HX} = [(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cr}(\text{NH}_3)_3]\text{X}_3$ . Dies ist aber nicht der Fall. Es wird vielmehr ein kompliziertes Gemisch von Aquoamminverbindungen, unter denen sich wahrscheinlich auch mehrkernige befinden, erhalten. Im einzelnen konnte das Gemisch noch nicht aufgeklärt werden, eine Aufgabe, die einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben soll.

Am deutlichsten geht der polymere Charakter des Amids aus seinem Verhalten gegenüber Ammoniumsalzen in flüssigem Ammoniak hervor. Die monomolekulare Verbindung sollte mit den säureanalogen Ammoniumsalzen in flüssigem Ammoniak Hexamminsalz liefern, aus dem das Amid dargestellt wurde:



Ein derartiger Vorgang findet jedoch nicht statt. Wohl löst sich das Amid mit tiefbraunroter Farbe auf, wenn man es mit einer konzentrierteren Lösung von Ammoniumnitrat oder Ammoniumbromid in flüssigem Ammoniak behandelt; aber diese Lösung enthält weder Hexamminsalz noch ein sonstiges normales Chromiak. Beim Verdünnen mit flüssigem Ammoniak entsteht zunächst eine Trübung und schließlich ein hellroter Niederschlag, offenbar als Folge einer Ammonolyse, die durch Eindampfen wieder rückgängig gemacht werden kann. Diese Erscheinung zeigt bereits, daß die Reaktion nicht zu einem Hexamminsalz führt, da dieses keiner Ammonolyse unterliegt. Die klare Lösung hinterläßt beim Verdampfen einen sirupösen Rückstand, der sich bei Atmosphärendruck aufbläht und schließlich lackartig erstarrt und weder ein normales Chromiak noch eine andere kristallisierte Chromverbindung enthält. Durch Behandeln mit absolutem Methylalkohol unter Feuchtigkeitsausschluß gelingt es, das überschüssige Ammonsalz herauszulösen. Auf diese Weise konnte ein Nitrat und ein Bromid analoger Zusammensetzung isoliert werden von der stöchiometrischen Formel  $\text{H}_2\text{NCr}(\text{NH}_3)_3\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{NO}_3$  oder  $\text{Br}$ ). Sowohl das Nitrat als auch das Bromid sind röntgenamorph, ohne Zweifel mehr oder weniger hochpolymer und lösen sich in Wasser wie das Amid selbst mit roter Farbe.

Die Analysen weisen darauf hin, daß die Verbindungen nicht ganz einheitlich, sondern durch geringe Mengen der um 1 Mol.  $\text{NH}_3$  ärmeren Verbindungen  $\text{H}_2\text{NCr}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2$  verunreinigt waren. Aus der Lösung des Nitrats konnten nach dem Erhitzen mit Salpetersäure geringe Mengen Hexamminchrom(III)-nitrat isoliert werden. Es ist anzunehmen, daß sich dieses erst in wäßriger Lösung bildet. Andernfalls hätte es sich im Röntgendiagramm bemerkbar machen müssen.

6. Entwicklung einer Strukturformel. Sind wir nunmehr davon überzeugt, daß Chrom(III)-amid ein mehr oder weniger hochpolymerer Stoff ist, so müssen wir uns jetzt die Fragen vorlegen, warum das primär entstehende Triamminchrom(III)-amid  $(\text{H}_3\text{N})_3\text{Cr}(\text{NH}_2)_3$  nicht stabil ist, sondern sich unter Ammoniakabspaltung polymerisiert und wie man sich die Struktur des polymeren Amids vorzustellen hat. An Hand einer elektronentheoretischen Überlegung läßt sich die Ammoniakabspaltung und Polymerisation verstehen und eine Modellvorstellung für die Konstitution des Amids ableiten.

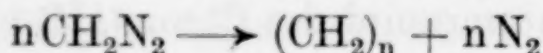
Das Hexamminchrom(III)-ion dürfte wie die analoge Kobaltverbindung ein Durchdringungskomplex<sup>1)</sup> sein, d. h. die ein-

<sup>1)</sup> Vgl. W. BILTZ, Z. anorg. allg. Chem. 164 (1927), 245.

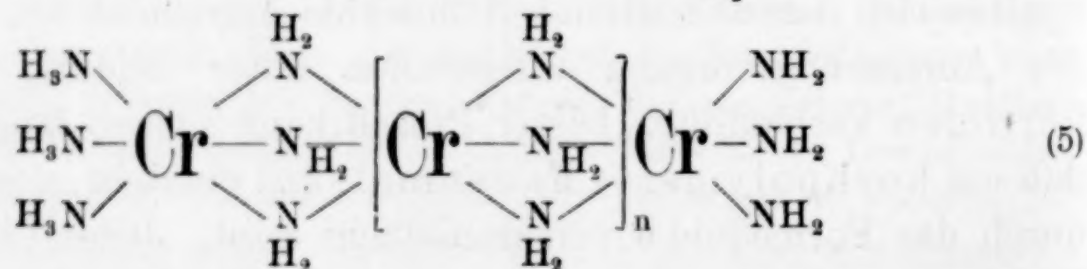
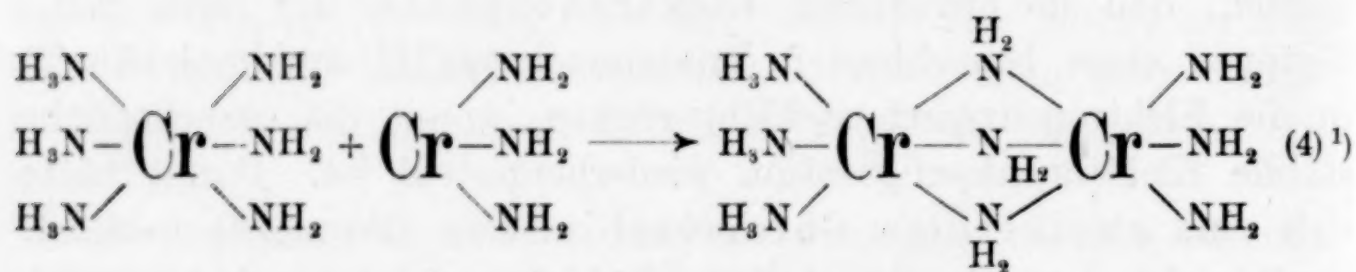
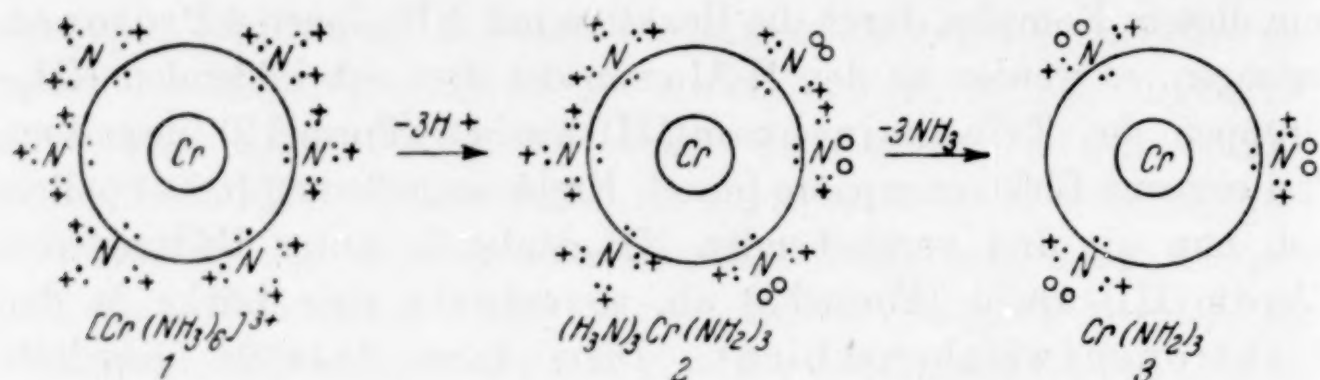


samen Elektronenpaare der  $\text{NH}_3$ -Moleküle greifen in die Elektronensphäre des Zentralions ein und bilden mit dessen Valenzelektronen eine sogenannte Elektronenzwischenschicht, die eine stabile Elektronenkonfiguration darstellt, womit sich die Beständigkeit des Hexamminchromkomplexes erklärt. Das Formelbild 1 (S. 182) gibt eine Vorstellung dieses Komplexes. Der innere Kreis begrenzt den Atomrumpf des Chrom(III)-ions, an den sich die Elektronenzwischenschicht, durch den äußeren Kreis begrenzt, anschließt. Die Valenzelektronen des Chromions sind nicht eingezeichnet, sondern nur die einsamen Elektronenpaare der koordinierten  $\text{NH}_3$ -Moleküle. Die Protonen sind durch  $+$ -Zeichen angedeutet. Werden nun diesem Komplex durch die Reaktion mit  $\text{NH}_2$ -Ionen 3 Protonen entzogen, so werden an den N-Atomen der drei sich bildenden  $\text{NH}_2$ -Gruppen des Triamminchrom(III)-amids (Formel 2) insgesamt drei einsame Elektronenpaare (durch Kreise angedeutet) frei. Spalten sich nun die drei verbleibenden  $\text{NH}_3$ -Moleküle unter Bildung von Chrom(III)-amid (Formel 3) ab, so entsteht eine Lücke in der Elektronenzwischenschicht. Diese kann dadurch ausgefüllt werden, daß die einsamen Elektronenpaare der drei  $\text{NH}_2$ -Gruppen eines benachbarten Triamminchrom(III)-amidmoleküls (2) in die Elektronenzwischenschicht rücken, womit die ursprüngliche stabile Elektronenkonfiguration wiederhergestellt ist. Damit hätte sich eine zweikernige Chromverbindung (Formel 4) gebildet. Spalten sich daraus nochmals 3 Moleküle Ammoniak ab, so kann sich der Anlagerungsvorgang wiederholen unter Bildung einer dreikernigen Verbindung. Dieser Prozeß kann sich so lange fortsetzen, daß ein hochpolymeres Fadenmolekül entsteht, dessen Struktur durch das Formelbild 5 versinnbildlicht wird. Jedes Chromatom ist 6zählig und die einzelnen Chromatome als Koordinationszentren sind durch normale bzw. koordinative Kovalenzen unter Vermittlung je dreier  $\text{NH}_2$ -Gruppen miteinander verknüpft, so daß man mit Recht von Hauptvalenzketten sprechen kann, welche an die Fadenmoleküle hochmolekularer organischer Stoffe erinnern. Die kettenförmige Struktur stellt die einfachste Möglichkeit dar; jedoch ist auch eine zwei- oder dreidimensionale Verknüpfung der Chromatome in Betracht zu ziehen. Die Bildung des polymeren Chrom(III)-amids aus dem als Primärprodukt anzunehmenden Triamminchrom(III)-amid (2) findet ihr wenigstens formales Analogon in der organischen Chemie. Sie ist nicht zu vergleichen mit den gewöhnlichen Polymerisationen ungesättigter Verbindungen oder mit

den Polykondensationsvorgängen, sondern mit dem Zusammen-  
schluß mehrwertiger Radikale, die durch Abspaltung einer  
entsprechenden Anzahl von Atomen aus dem gesättigten Grund-  
körper entstehen. Als Beispiel hierfür sei die Bildung eines hoch-  
molekularen Kohlenwasserstoffes aus Diazomethan erwähnt,  
die bei der Abspaltung des Stickstoffs erfolgen kann:



Das monomolekulare Chromamid hätte danach eine Art von latentem Radikalcharakter wie etwa die freie Methylengruppe. Ein Unterschied zwischen der Bildung des Polymethylens und der



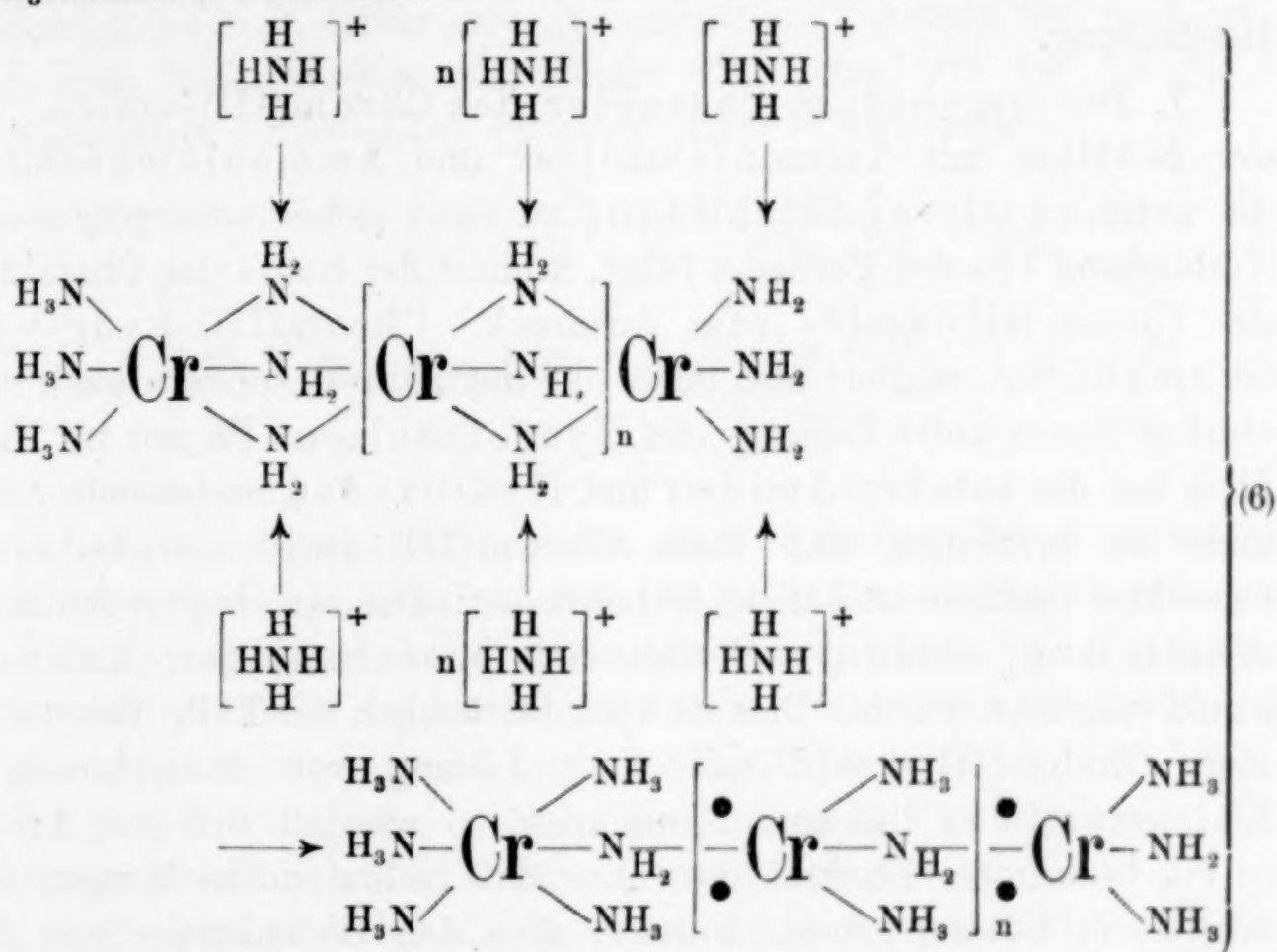
des Polychromamids liegt vielleicht darin, daß sich das monomere Chrom(III)-amid möglicherweise zunächst mit dem Grundkörper, dem Triamminchrom(III)-amid (2) vereinigt, wie es bereits erläutert wurde, während bei der Polymerisation des Methylens wahrscheinlich ausschließlich eine Vereinigung der freien Radikale stattfindet. Es ist aber durchaus möglich, daß sich der analoge Vorgang bei der Entstehung des Polychromamids ebenfalls abspielt. Ein in der Chemie der organischen Makromoleküle viel diskutiertes Problem ist die Frage nach der Natur der Endgruppen. Bei dem Polychromamid kommen als Endgruppen der Moleküle einer-

<sup>1)</sup> Jeder Bindestrich bedeutet ein gemeinsames Elektronenpaar.

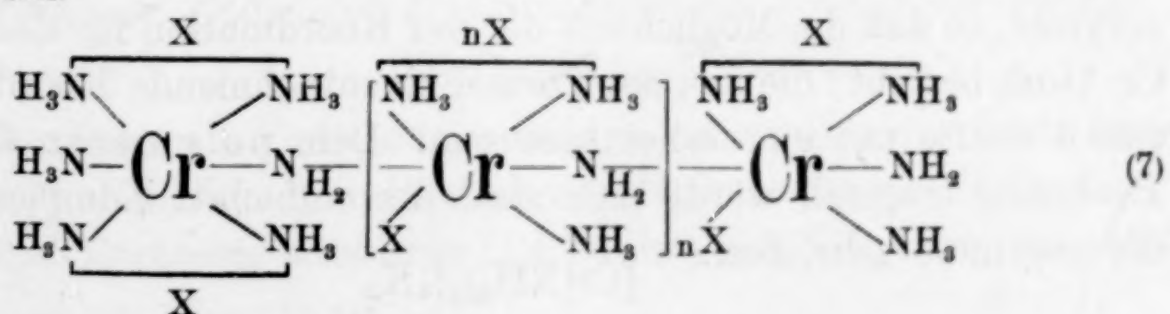


seits Amidogruppen, andererseits additiv gebundene Ammoniakmoleküle in Betracht, wie dies in dem Formelbild 5 zum Ausdruck gebracht wird.

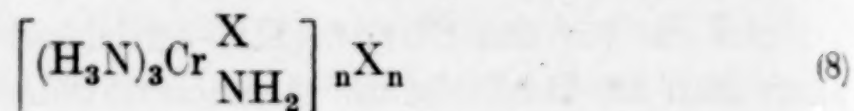
An der für das Chrom(III)-amid entwickelten Strukturformel kann man die Reaktion mit Ammoniumsalzen sehr gut erklären. Das Wesen dieser Reaktion besteht zunächst in einem Protonenübergang von den Ammoniumionen zu den N-Atomen der  $\text{NH}_2$ -Brücken. Reagieren jeweils 2  $\text{NH}_4$ -Ionen mit einer Struktureinheit  $\text{Cr}(\text{NH}_2)_3$ , so werden an jedem Cr-Atom je zwei Brückenbindungen gesprengt und jeweils 2  $\text{NH}_2$ -Gruppen werden durch den Protonenübergang in  $\text{NH}_3$ -Moleküle verwandelt:



Durch diesen Vorgang werden an jedem Cr-Atom 2 Koordinationsstellen (im obigen Formelbild 6 durch Punkte angedeutet) frei. Die eine wird durch ein Anion X ( $\text{NO}_3^-$  bzw.  $\text{Br}^-$ ), die andere durch ein  $\text{NH}_3$ -Molekül besetzt. Pro Cr-Atom verbleibt ein weiteres Anion X ionogen in zweiter Sphäre, wie dies in Formel 7 zum Ausdruck gebracht wird.



In dem polymeren Kation sind die Cr-Atome nurmehr durch je eine  $\text{NH}_2$ -Brücke miteinander verknüpft. Für diese salzartige Verbindung kann man folgende vereinfachte Komplexformel schreiben:



Hierin besitzt das Cr-Atom die scheinbare Koordinationszahl 5; aber da das Kation polymer ist, besteht, wie Formel 7 zeigt, ohne weiteres die Möglichkeit der 6er Koordination. Die Annahme, daß eines der beiden Anionen X nichtionogen gebunden ist, erscheint im Hinblick auf die konstante Koordinationszahl 6 des 3wertigen Chroms als sehr wahrscheinlich, bedarf aber noch der experimentellen Bestätigung.

7. Der amphotere Charakter des Chrom(III)-amids. In der Reaktion mit Ammoniumnitrat und Ammoniumbromid, die unter additiver Salzbildung zu einer sicher höherpolymeren Verbindung von der Formel 8 führt, kommt der basische Charakter des Chrom(III)-amids zum Ausdruck. Chrom(III)-hydroxyd ist amphoter, reagiert also nicht nur mit Säuren, sondern auch mit starken Basen unter Bildung von Hydroxosalzen. Es war im Hinblick auf die zwischen Amiden und Hydroxyden bestehende Analogie zu vermuten, daß auch Chrom(III)-amid amphoteren Charakter besitzen und nicht nur mit den säureanalogen Ammoniumsalzen, sondern auch mit dem basenanalogen Kaliumamid reagieren würde. Dies ist auch tatsächlich der Fall. Behandelt man Chrom(III)-amid mit einer Lösung von überschüssigem Kaliumamid in flüssigem Ammoniak, so wandelt sich das Amid in ein braunrotes Produkt um, ohne daß bedeutendere Mengen des Amids in Lösung gehen. Filtriert man den Bodenkörper von der violettroten Flüssigkeit ab und wäscht ihn zweimal mit flüssigem Ammoniak aus, so verbleibt ein Reaktionsprodukt, dessen stöchiometrische Zusammensetzung mit der Formel



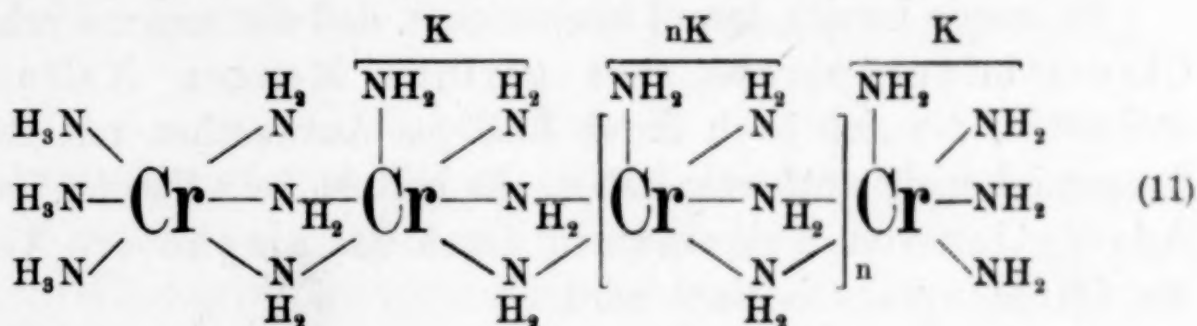
in Einklang steht. Dieses Kaliumsalz gehört zur Klasse der Amidosalze. Es ist röntgenamorph und sicher wie das Chromamid höherpolymer, so daß die Möglichkeit der 6er Koordination für das zentrale Cr-Atom besteht; die aus der Formel zu entnehmende Koordinationszahl 4 dürfte nur eine scheinbare sein. Dem polymeren Charakter Rechnung tragend, würde man statt der einfachen Komplexformel 9 die polymere schreiben:





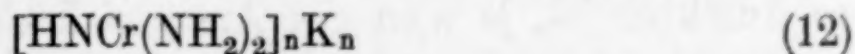
Die Verbindung kann als Polykaliumtetramidochromat(III) bezeichnet werden.

Wie aus Formel 9 zu entnehmen ist, wird vom Chrom(III)-amid nur 1 Molekül Kaliumamid pro Struktureinheit  $\text{Cr}(\text{NH}_2)_3$  angelagert. Den Verlauf der Reaktion hat man sich so vorzustellen, daß durch die  $\text{NH}_2$ -Ionen zwischen je zwei Cr-Atomen eine  $\text{NH}_2$ -Brücke (vgl. Formel 5) gesprengt wird, worauf sich in die an jedem Cr-Atom freiwerdende Koordinationsstelle je ein  $\text{NH}_2$ -Ion einlagert. Hierdurch bleibt die ursprüngliche Kettenlänge des Moleküls erhalten unter Herausbildung eines polymeren Anions mit „ $n - 1$ “ negativen Ladungen, wenn die Zahl „ $n$ “ den Polymerisationsgrad bedeutet. In dem polymeren Anion sind die einzelnen Cr-Atome nur noch durch je zwei  $\text{NH}_2$ -Brücken miteinander verbunden, wie aus der für das Kaliumsalz aufgestellten Strukturformel 11 hervorgeht.



Es ist möglich, daß auch ein als Endgruppe fungierendes  $\text{NH}_3$ -Molekül durch ein  $\text{NH}_2$ -Ion ersetzt ist, so daß die Zahl der angelagerten Kaliumamidmoleküle genau gleich der Anzahl der Chromatome ist entsprechend der stöchiometrischen Formel 10. Im Hinblick auf Formel 11 müßten zu 10 noch 2  $\text{NH}_3$ -Moleküle hinzugefügt werden:  $\{(\text{H}_3\text{N})_2[\text{Cr}(\text{NH}_2)_4]_n\text{K}_n\}$ . Durch die Analyse läßt sich dies aber wegen des hohen Polymerisationsgrades nicht belegen.

Es besteht sicher die Neigung, durch Ammoniakabspaltung die 3gliedrige Brückenbindung, wie sie im Chrom(III)-amid vorliegt, wieder herzustellen. So gelangten wir zu dem um 1 Molekül  $\text{NH}_3$  ärmeren Amidosalz, als wir eine Lösung von Hexamminchrom(III)-jodid in flüssigem Ammoniak mit 5 Mol. Kaliumamid umsetzten und das Reaktionsgemisch 24 Stdn. bei  $+20^\circ \text{C}$  stehen ließen. Dem als Bodenkörper nach dem Auswaschen mit flüssigem Ammoniak verbleibenden Reaktionsprodukt kommt die Formel



zu. Man kann die Verbindung, die eine violettsschwarze Farbe besitzt, als Polykaliumdiamidoimidochromat(III) bezeichnen. In ihr sind die einzelnen Cr-Atome allerdings nicht durch je 3  $\text{NH}_2$ -Gruppen, sondern

durch je 2  $\text{NH}_2$ -Gruppen und durch je 1  $\text{NH}$ -Gruppe miteinander verknüpft. Ob das Tetramido- oder das Diamidoimido-Salz (Formel 10 bzw. 12) entsteht, dürfte in erster Linie von der bei der Reaktion eingehaltenen Temperatur bedingt sein. Läßt man Chrom(III)-amid mit überschüssigem Kaliumamid unter flüssigem Ammoniak 2 Tage bei  $+20^\circ\text{C}$  stehen, so wird ebenfalls die ammoniakärmere Verbindung (12) erhalten. Wird andererseits die Umsetzung des Hexamminchrom(III)-jodids mit Kaliumamid bei niederen Temperaturen (etwa  $0^\circ\text{C}$ ) vollzogen, so erhält man ammoniakreichere Produkte, deren Farbe zwischen dem des Tetramido- und Diamidoimido-Salzes liegt. Das bei  $0^\circ\text{C}$  dargestellte Reaktionsprodukt hatte eine Zusammensetzung, die dem Atomverhältnis  $\text{Cr}:\text{N}:\text{K} = 2:6,82:1,70$  entsprach und sicher ein Gemisch der beiden Verbindungen (10 u. 12) darstellt.

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß die von uns erhaltenen Chromamidpräparate stets geringe Mengen Kaliumamid enthielten, die sich auch durch häufiges Auswaschen mit flüssigem Ammoniak nicht entfernen ließen. Es besteht kein Zweifel, daß diese Adsorption von Kaliumamid durch das amphotere Verhalten des Chromamids bedingt wird.

8. Eigenschaften der Chrom(III)-amidosalze. Die beiden Amidosalze (10 und 12) reagieren unter Zischen mit Wasser, in welchem sie sich wie Chrom(III)-amid selbst mit roter Farbe lösen. Allmählich erfolgt Hydrolyse, beim Erwärmen schnell, unter Abscheidung von Chrom(III)-hydroxyd. An die Luft gebracht erweisen sich die Verbindungen als stark pyrophor. Wie bereits erwähnt, wurde auch Chrom(III)-amid hin und wieder in pyrophorem Zustand erhalten. Es ist möglich, daß dieser pyrophore Charakter durch Spuren von adsorbiertem Kaliumamid verursacht wird. Je nachdem, ob das vom Chromamid adsorbierte Kaliumamid auch an der Oberfläche haftet oder nur im Inneren der Teilchen gebunden ist, könnte sich das Amid pyrophor oder nicht pyrophor verhalten. Es ist aber auch möglich, daß der pyrophore Charakter vom Alterungszustand des Amids bedingt wird.

Bemerkenswert ist noch, daß die Farbe der Amidosalze um so dunkler ist, je weniger Ammoniak sie enthalten.

9. Vergleich des Chrom(III)-amids mit Chrom(III)-hydroxyd. Rückblickend können wir sagen, daß unser Chrom(III)-amid bezüglich der stöchiometrischen Zusammensetzung dem aus



wäßriger Lösung gefällt und an der Luft oder im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure getrockneten Chrom(III)-hydroxyd nicht gleicht, aber in den chemischen Eigenschaften mit diesem Ähnlichkeiten aufweist, besonders was den amphoteren Charakter anbelangt. In den physikalischen Eigenschaften bestehen charakteristische Unterschiede zwischen Amid und Hydroxyd. Letzteres ist ein ausgesprochenes Gel, während das Amid auch direkt nach der Fällung undurchsichtig ist und flockige Beschaffenheit hat. Im Vergleich zum Hydroxyd wird das Amid direkt in einem stark gealterten, reaktionsträgen Zustand erhalten, so daß die Rückverwandlung in Hexamminsalz durch Behandeln mit den säureanalogen Ammoniumsalzen in flüssigem Ammoniak bei Raumtemperatur nicht mehr gelingt, während die analoge Überführung des frisch dargestellten Hydroxyds in Hexaquo-chrom(III)-salz durch Einwirkung wäßriger Säuren keine Schwierigkeiten bereitet.

### C. Kobalt(III)-amid

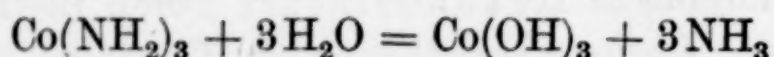
1. Darstellung von Kobalt(III)-amid. Es lag nahe, die Darstellung des Kobalt(III)-amids in der analogen Weise wie die des Chrom(III)-amids zu versuchen, also durch Umsatz von Hexamminkobalt(III)-nitrat mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak. Diese Reaktion ist bereits von F. W. Bergstrom<sup>1)</sup> untersucht worden. Er erhielt jedoch kein Kobalt(III)-amid, sondern ammonobasische Produkte, die noch 10–12% Nitrat enthielten. Auch Hexamminkobalt(III)-jodid ergibt nach Bergstrom nur ammonobasische Verbindungen. Trotzdem haben wir die Reaktion von Hexamminnitrat mit Kaliumamid nach unserer Arbeitsweise mit Erfolg zur Darstellung von Kobalt(III)-amid verwandt.

Versetzt man eine Lösung von Hexamminkobalt(III)-nitrat in flüssigem Ammoniak mit 3 Mol. Kaliumamid, so fällt sofort ein brauner flockiger Niederschlag aus. In der gleichen Weise wie das Chrom(III)-amid behandelt besitzt er die stöchiometrische Zusammensetzung  $\text{Co}(\text{NH}_2)_3$  und entspricht somit der Chromverbindung. Wie diese enthält das Kobaltamid noch Spuren von Kaliumamid adsorbiert, die sich auch durch häufiges Auswaschen mit flüssigem Ammoniak nicht entfernen lassen. Ammonobasische Produkte, wie sie BERGSTROM ausschließlich erhielt, entstehen bei den von uns eingehaltenen Versuchsbedingungen nicht. Die Dreiwertigkeit des Kobalts geht nicht nur aus der Analyse, sondern auch aus

<sup>1)</sup> F. W. BERGSTROM, J. Amer. chem. Soc. 46 (1924), 2634.

dem Ergebnis der Hydrolyse, die zu Kobalt(III)-hydroxyd führt, hervor (vgl. den folgenden Abschnitt).

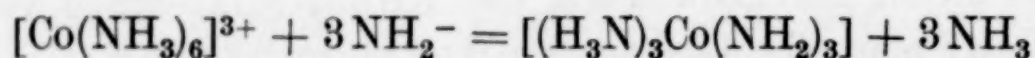
2. Eigenschaften des Kobalt(III)-amids. Kobalt(III)-amid ist ein schokoladenbraunes, röntgenamorphes Pulver und wurde wie das Chromamid hin und wieder in pyrophorem Zustand erhalten. In kaltem Wasser löst sich das Amid zu einer braunen trüben Flüssigkeit, die sich auch bei mehrtägigem Aufbewahren nicht sichtbar verändert. Beim Kochen scheidet sich Kobalt(III)-hydroxyd ab. Beim Erhitzen unter Zusatz von Alkali verläuft die Hydrolyse schnell und quantitativ nach der Gleichung:



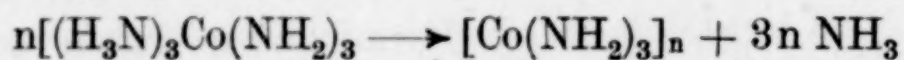
Durch Umsetzung des nach dem Vertreiben des Ammoniaks verbleibenden Gemisches mit angesäuerter Kaliumjodidlösung und Titration des ausgeschiedenen Jods mit Thiosulfat konnte die Menge des entstandenen Kobalt(III)-hydroxyds ermittelt werden. Sie war stets dem gesamten im Amid enthaltenen Kobalt äquivalent. Damit war gleichzeitig der Beweis erbracht, daß in dem erhaltenen Amid alles Kobalt in der 3wertigen Stufe vorliegt.

Auch Kobaltamid altert wie Chromamid beim Aufbewahren unter flüssigem Ammoniak und büßt an Reaktivität gegenüber Ammoniumnitrat und Kaliumamid ein (vgl. die Abschnitte 12 und 13 im Versuchsteil).

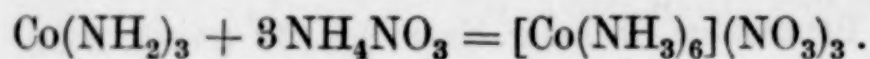
3. Bildungsmechanismus und Struktur des Kobalt(III)-amids. Beim Umsatz von Hexamminkobalt(III)-nitrat mit Kaliumamid sollte als Primärprodukt Triamminkobalt(III)-amid entstehen:



Dieses ist jedoch, wie die analoge Chromverbindung, nicht beständig und spaltet spontan 3 Moleküle  $\text{NH}_3$  ab. Hierbei vollzieht sich eine Polymerisation, wie wir sie bei der Chromverbindung bereits kennengelernt haben:



Der polymere Charakter des Kobaltamids geht wiederum am deutlichsten aus dem Verhalten gegenüber Ammoniumnitrat in flüssigem Ammoniak hervor. Das monomolekulare Amid sollte mit dem säureanalogen Ammoniumnitrat Hexamminkobalt(III)-nitrat, aus dem das Amid dargestellt wurde, zurückliefern.





Dies ist aber nicht der Fall. Das Kobaltamid verhält sich vielmehr analog dem Chrom(III)-amid. In einer genügend konzentrierten Lösung von Ammoniumnitrat in flüssigem Ammoniak löst es sich zu einer rotbraunen klaren Flüssigkeit auf. In dieser Lösung entsteht beim Verdünnen mit flüssigem Ammoniak eine Trübung, die beim Einengen wieder verschwindet, was auf ammonolytische Vorgänge hinweist. Beim Abdampfen verbleibt eine viskose, mit Gasblasen durchsetzte Flüssigkeit, die schließlich lackartig erstarrt. Der rotbraune Rückstand enthält weder Hexamminkobalt(III)-nitrat noch sonst irgendeine andere kristallisierte Kobaltverbindung. Durch Extraktion mit Methylalkohol ließ sich das überschüssige Ammoniumnitrat entfernen. In den meisten Fällen, weitgehend unabhängig von der verwandten Menge Ammoniumnitrats, wurde auf diese Weise eine Verbindung von der stöchiometrischen Zusammensetzung



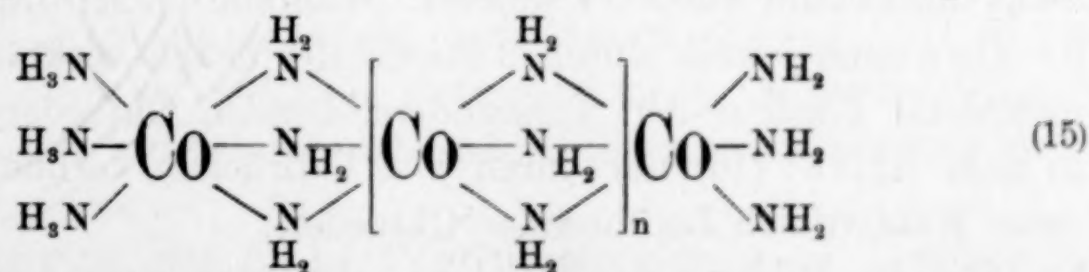
erhalten. In einem Falle gelang es, auch die um 1 Molekül  $\text{NH}_3$  reichere Verbindung



zu fassen. Aus dieser dürfte die erstere (13) durch Ammoniakabspaltung hervorgegangen sein. Beide Verbindungen sind, wie das Kobalt(III)-amid selbst, röntgenamorph und sicher höherpolymer. Sie sind rot- bis schokoladenbraun, die ammoniakärmere dunkler als die ammoniakreichere.

Wenn auch die Reaktion von Ammoniumnitrat mit Kobalt(III)-amid im Prinzip so verläuft wie mit Chrom(III)-amid, so besteht doch ein gradueller Unterschied, indem letzteres 2 Moleküle, Kobalt(III)-amid dagegen nur 1 Molekül des Ammoniumsalzes pro Metallatom anlagert.

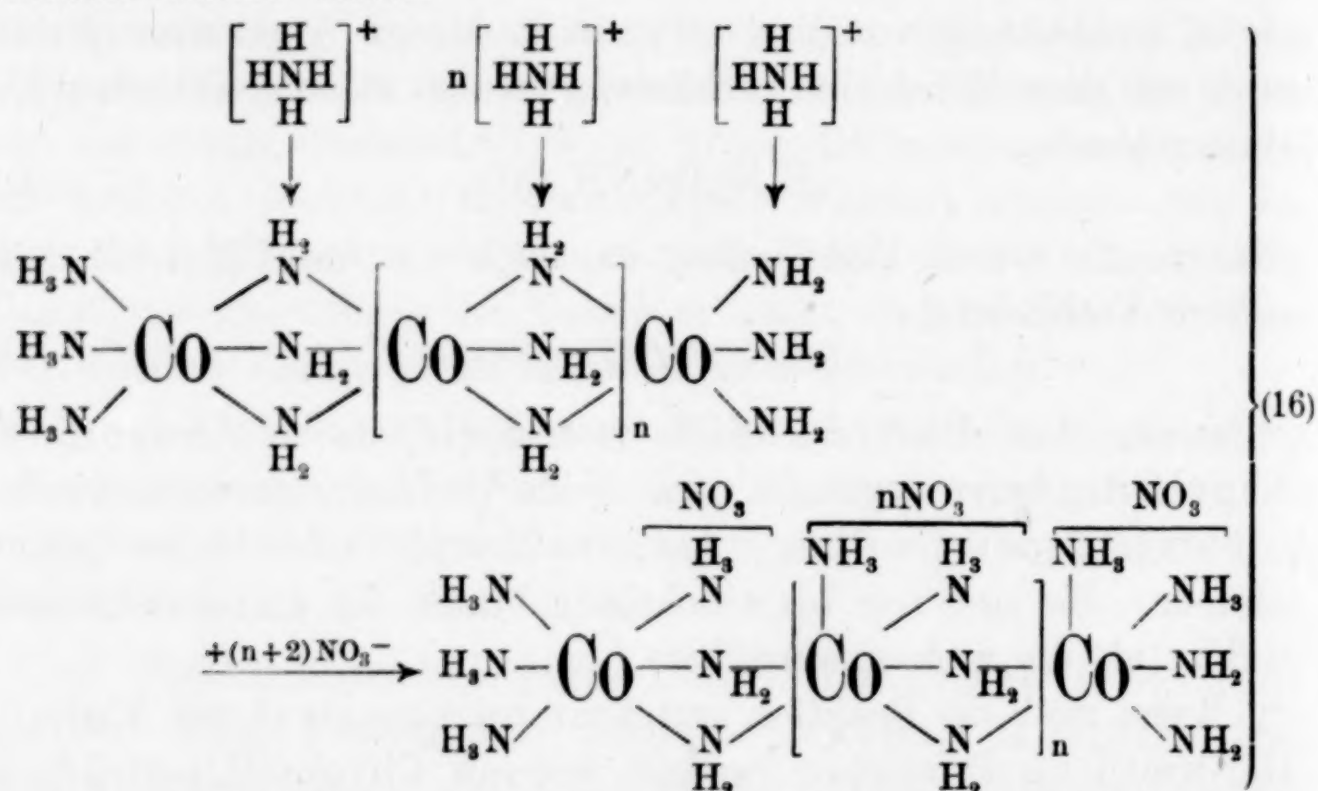
Das Verhalten des Kobalt(III)-amids zu Ammoniumnitrat in flüssigem Ammoniak zeigt, daß seine Struktur der des Chrom(III)-amids analog sein muß. Sie ist in Formel 15 schematisch dargestellt.



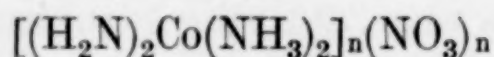
Jedes Kobaltatom ist 6zählig und besitzt, wie das Kobalt(III)-ion im Hexamminkomplex, eine Elektronenkonfiguration, welche dem des Kryptons nahesteht, so daß die Verbindung diamagnetische Eigen-

schaften haben sollte. Eine Prüfung des magnetischen Verhaltens ist in Aussicht genommen<sup>1)</sup>. Auch für Kobalt(III)-amid kommt außer der kettenförmigen noch eine zwei- oder dreidimensionale Struktur in Betracht.

Aus der kettenförmigen Strukturformel (15) läßt sich die Bildungsweise und Konstitution der mit Ammoniumnitrat erhaltenen Reaktionsprodukte ohne weiteres ableiten. Je ein  $\text{NH}_4$ -Ion gibt an die  $\text{NH}_2$ -Gruppe einer Struktureinheit  $\text{Co}(\text{NH}_2)_3$  1 Proton ab und verwandelt jeweils eine Amidogruppe in ein  $\text{NH}_3$ -Molekül unter Sprengung einer N—Co-Bindung. Auf diese Weise wird an jedem Co-Atom eine Koordinationsstelle frei, die durch ein  $\text{NH}_3$ -Molekül besetzt wird:

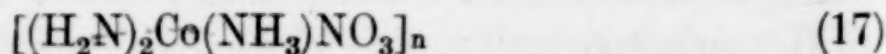


In dem sich so bildenden polymeren Kation betätigt jedes Kobaltatom nach außen eine Elektrovalenz, die durch je ein  $\text{NO}_3$ -Ion in zweiter Sphäre abgesättigt wird. Jedes Co-Atom ist 6zählig, was in der einfachen Komplexformel



nicht direkt zum Ausdruck kommt. Während im Kobalt(III)-amid die Co-Atome jeweils durch 3 Stickstoffbrücken verknüpft sind (gemeinsame Flächen der aneinanderstoßenden Oktaeder), werden sie in dem Nitrat (16) nur durch je 2 N-Brücken verbunden (gemeinsame Kanten sich berührender Oktaeder).

Bei der Bildung der meistens erhaltenen ammoniakärmeren Verbindung



<sup>1)</sup> Sie wird von Herrn Prof. W. KLEMM, Danzig, vorgenommen.



wird pro Struktureinheit 1 Molekül  $\text{NH}_3$  abgespalten. In die hierdurch an jedem Co-Atom freiwerdende Koordinationsstelle dürfte jeweils ein Nitration einrücken, indem es aus der zweiten Sphäre in die nichtionogene Bindung mit dem Co-Atom tritt, dessen Koordinationszahl 6 somit erhalten bleibt.

Beide Nitrate (16 und 17) lösen sich ohne Trübung mit rotbrauner Farbe in kaltem Wasser. Beim Kochen unter Zusatz von Alkali fällt Kobalt(III)-hydroxyd schnell und quantitativ aus. Versetzt man die braunrote wäßrige Lösung mit Salzsäure, so ändert sich die Farbe mehr nach Rot hin. Beim Erhitzen schlägt sie nach Blau um, während sich Chloropentamminsalz abscheidet.

4. Der amphotere Charakter des Kobalt(III)-amids. Der Umsatz mit Ammoniumnitrat zeigt, daß Kobalt(III)-amid ebenso wie das Chromamid basischen Charakter besitzt. Es war nunmehr zu prüfen, ob es auch saure Eigenschaften hat, d. h. ob es amphoter ist. Wir ließen zu diesem Zweck Kobalt(III)-amid mit 2 Molekülen Kaliumamid in flüssigem Ammoniak reagieren. Das Kobaltamid löste sich nicht auf, sondern verwandelte sich allmählich in ein schwarzes Produkt, während die überstehende Flüssigkeit eine grüne Farbe annahm. Das abfiltrierte, zweimal mit flüssigem Ammoniak gewaschene Reaktionsprodukt besaß die stöchiometrische Zusammensetzung



Es war also ein Doppelnitrid entstanden, das sich formal vom Kobaltimid  $\text{Co}_2(\text{NH})_3$  durch Ersatz der H-Atome durch Kalium ableiten läßt. Auch dieses Doppelnitrid, das ebenfalls röntgenamorph ist, dürfte mehr oder weniger hochpolymer sein. Es kann auch als Nitridosalz  $\{[\text{Co}_2\text{N}_3]\text{K}_3\}_n$  aufgefaßt und als Polytrikaliumtrinitridodikobaltat(III) bezeichnet werden. Es ist stark pyrophor und reagiert unter Zischen mit Wasser, wobei sich infolge von Hydrolyse Kobalt(III)-hydroxyd abscheidet.

Die Bildung des Kobaltkaliumnitrids (18) dürfte über ein Amidosalz als Primärprodukt verlaufen, das im Gegensatz zu dem aus Chrom(III)-amid erhaltenen Amidosalz sehr instabil ist und spontan die maximal mögliche Ammoniakmenge abspaltet. Dieser Vorgang ließ sich auch durch dauernde Kühlung mit Eiswasser nicht verhüten.

Die Isolierung des Kobaltkaliumnitrids weist deutlich auf den sauren Charakter des Kobalt(III)-amids hin, das somit im Gegensatz zum Kobalt(III)-hydroxyd amphoter ist. Kobalt(III)-amid verhält sich also chemisch nicht analog dem Hydro-

xyd, obwohl seine stöchiometrische Zusammensetzung der des in wäßriger Lösung hergestellten und getrockneten Hydroxyds  $\text{Co}(\text{OH})_3$  entspricht.

#### D. Gegenüberstellung der Amide und Hydroxyde des 3-wertigen Chroms und Kobalts

Aus den über Chrom(III)- und Kobalt(III)-amid gemachten Angaben geht hervor, daß sich diese beiden Amide in ihren grundsätzlichen Eigenschaften gleich sind. Sie besitzen dieselbe stöchiometrische Zusammensetzung der allgemeinen Formel  $\text{Me}(\text{NH}_2)_3$ , sind röntgenamorphe Pulver, die keinen Gelcharakter zeigen, und haben in flüssigem Ammoniak als Reaktionsmedium ausgesprochen amphotere Eigenschaften, indem sie sowohl mit den säureanalogen Ammoniumsalzen als auch mit dem basenanalogen Kaliumamid unter additiver Salzbildung reagieren. Die primär entstehenden Verbindungen neigen mehr oder weniger dazu, Ammoniak abzuspalten, und die entstehenden Reaktionsprodukte sind sowohl in der Reihe der Chrom- als auch in der Reihe der Kobaltverbindungen um so dunkler gefärbt, je geringer der Ammoniakgehalt ist. Beide Amide unterliegen, unter flüssigem Ammoniak aufbewahrt, einer Alterung, der zur Folge ihre Reaktivität abnimmt.

Die bestehenden Unterschiede zwischen Chrom(III)- und Kobalt(III)-amid sind gradueller Art. Zunächst unterscheiden sie sich durch ihre Farbe; während die Chromverbindung hellrot ist, besitzt die Kobaltverbindung eine braune Farbe. In chemischer Beziehung treten kleine Unterschiede bei den Reaktionen mit Ammoniumnitrat und Kaliumamid auf. Während Chrom(III)-amid 2 Moleküle Ammoniumnitrat anlagert, verbindet sich Kobalt(III)-amid unter gleichen Bedingungen nur mit 1 Molekül des Ammoniumsalzes. Ferner ist das bei der Reaktion mit Kaliumamid aus Chrom(III)-amid entstehende Amidosalz viel stabiler als die analoge Kobaltverbindung, die bisher nicht isoliert werden konnte, weil sie durch spontane Ammoniakabspaltung in ein Nitridosalz (18) übergeht.

Vergleichen wir nun die Amide des 3wertigen Chroms und Kobalts mit den entsprechenden Hydroxyden, so kann man zunächst feststellen, daß die Amide einander viel ähnlicher sind als die entsprechenden Hydroxyde. Chrom(III)-hydroxyd ist ein Gel, das im lufttrockenen Zustand eine bedeutend größere Menge



Wasser enthält, als der einfachen Formel  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  entspricht, und es besitzt keine Neigung, in den kristallinen Zustand überzugehen. Im Gegensatz hierzu hat Kobalt(III)-hydroxyd keinen Gelcharakter und besitzt im lufttrockenen Zustand die einfache Formel  $\text{Co}(\text{OH})_3$ ; außerdem hat es eine mehr oder weniger kristalline Struktur<sup>1)</sup>. Auch chemisch sind die beiden Hydroxyde stark voneinander verschieden. Während Chromhydroxyd amphoter ist, zeigt Kobalt(III)-hydroxyd kein amphoteres Verhalten.

Es ist sehr bemerkenswert, daß die Amide des 3wertigen Chroms und Kobalts nicht etwa in der Gesamtheit ihrer Eigenschaften dem Chrom(III)- oder dem Kobalt(III)-hydroxyd analog sind. Vielmehr gleichen sie in ihrer stöchiometrischen Zusammensetzung und ihrem äußeren Habitus dem Kobalt(III)-hydroxyd, in ihren chemischen Eigenschaften, insbesondere was den amphoteren Charakter anbelangt, jedoch dem Chrom(III)-hydroxyd.

Unsere Untersuchung über die Amide des 3wertigen Chroms und Kobalts zeigt, daß bei allen bestehenden Analogien zwischen Metallamiden und Metallhydroxyden die Eigenschaften der Amide durchaus nicht denen der Hydroxyde parallel zu gehen brauchen.

Ausblick. In der Chemie der Metallamide besteht die gleiche Problematik wie in der Chemie der Metallhydroxyde. Vom rein chemischen Verhalten abgesehen interessieren vor allem die Alterungsvorgänge sowie der Abbau, der zu den Nitriden führen muß. Wir sind zur Zeit damit beschäftigt, die Alterungsvorgänge und den isothermen Abbau zu untersuchen, um vor allem festzustellen, ob die beiden Amide in den kristallinen Zustand überzugehen vermögen und ob bei dem Abbau definierte Zwischenstufen durchlaufen werden.

## E. Beschreibung der Versuche

### 1. Destillation und Dosierung des Kaliums

Das zur Herstellung des Kaliumamids benötigte Kalium wurde im Hochvakuum destilliert und in einseitig zugeschmolzene Glasröhren (Länge 10 cm, innerer Durchmesser etwa 3 mm), die vorher kalibriert waren, gefüllt. Hierzu diente die Apparatur Abb. 2. Das unter Xylol umgeschmolzene und mit Äther abgspülte Kalium (etwa 20 g) wurde auf zwei eiserne Schiffchen 1 und 2 verteilt, die in das aus Supremaxglas gefertigte Rohr A geschoben wurden, während

<sup>1)</sup> G. F. HÜTTIG u. R. KASSLER, Z. anorg. allg. Chem. 184 (1929) 279; G. NATTA u. M. STRADA, Gazz. chim. ital. 58 (1928), 419.

man gleichzeitig von dem auseinandergenommenen Schliff *b* aus gereinigten Stickstoff durch die Apparatur strömen ließ. Das Rohr *A* verschloß man mit einem durchbohrten Stopfen und erhitze das Kalium im Stickstoffstrom zum Schmelzen, um etwa anhaftenden Äther oder Xylol zu vertreiben, und schmolz das Rohr bei *a* zu. Nun wurde in der Apparatur nach dem Zusammensetzen des Schliffes *b* Hochvakuum erzeugt und der Kondensationsraum *B*, in den man die Glasröhren mit der Öffnung nach unten gebracht hatte, in einem Asbestofen mehrere Stunden abgeheizt. Durch Erhitzen des Rohres *A* in einem Frehrichsofen wurde das Kalium in den Kondensationsraum *B* destilliert, der innerhalb des Asbestofens dauernd auf etwa 150° erwärmt war. Darauf schloß man die Hähne *H*<sub>1</sub> und *H*<sub>2</sub>, zog über die ausgezogene und unten zugeschmolzene Kapillare *K* am Hahn *H*<sub>1</sub> einen mit der

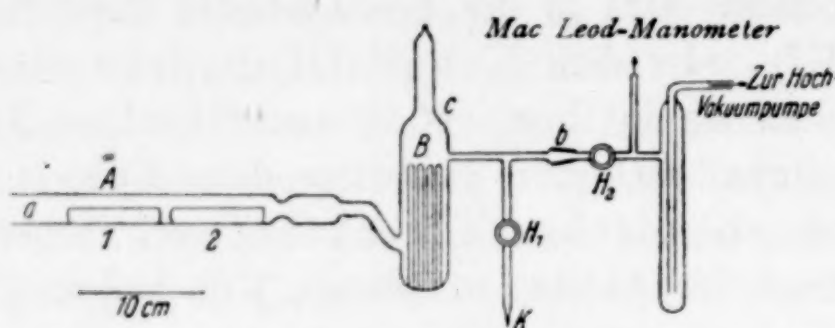


Abb. 2. Apparat zur Destillation von Kalium

Stickstoffapparatur (vgl. unten Abb. 3) verbundenen Schlauch, brach die Kapillare innerhalb des Schlauches ab und ließ durch vorsichtiges Öffnen von *H*<sub>1</sub> Stickstoff einströmen, wodurch das geschmolzene Kalium in die evakuierten Röhren gedrückt wurde. Den oberen Teil des Kondensationsraumes *B* sprengte man bei *c* ab und entnahm die gefüllten Röhren, deren unteres Ende mit Paraffin überzogen wurde. Zur Dosierung berechnete man die Rohrlänge, welche das zur Reaktion benötigte Kalium enthielt; diese Länge wurde unter Verwerfung der beiden Enden abgemessen, an den beiden markierten Stellen abgesprengt und das Rohr nochmals in mehrere, etwa 2 cm lange Stücke unterteilt, die dann in die Reaktionsapparatur gebracht wurden.

## 2. Reaktionsapparatur

Die in Abb. 1 (S. 177) gezeigte Reaktionsapparatur war aus Jenaer Glas gefertigt und mit einer Jenaer Glasfrittenplatte (Nr. G 3) versehen. Zwei dieser Apparate konnten gleichzeitig durch je ein Bleirohr (bei *c* mittels Piceins eingekittet) an die Rohrmündungen 3 und 4 einer Apparatur (Abb. 3) angeschlossen werden, die es gestattete, je nach Bedarf gereinigten Stickstoff oder reines Ammoniak zu entnehmen. Der Stickstoff wurde vom Sauerstoff nach der Methode von KAUTSKY<sup>1)</sup> mittels Natriumhyposulfitlösung befreit. Der so gereinigte Stickstoff wurde zuerst durch konzentrierte Kalilauge in der Waschflasche *W* gewaschen und gelangte über ein Quecksilbersicherheitsventil *V* in einen mit Ätzkali gefüllten Trockenturm *T* und von da in zwei hintereinandergeschaltete, mit reinstem Phosphorpentoxyd gefüllte U-Rohre *R*<sub>1</sub> und *R*<sub>2</sub>. Der Stickstoff konnte entweder bei geschlossenem Hahn *H*<sub>1</sub> und geöffnetem Hahn *H*<sub>2</sub> in die mit je einem Druckapparat Abb. 1 in Verbindung stehenden Bleirohre 3 und 4 geleitet werden, oder

<sup>1)</sup> H. KAUTSKY, Z. anorg. allg. Chem. 152 (1926), 342.



strömte bei geschlossenem Hahn  $H_2$  und geöffnetem Hahn  $H_1$  in die Bleirohre 1 und 2, die mit anderen Hilfsapparaten zwecks Füllung mit Stickstoff verbunden werden konnten.

Das Ammoniak entnahm man einer kleinen Bombe, die vor der Füllung mit etwa 5 g Natrium beschickt wurde, um Feuchtigkeit und Sauerstoff zu binden. An die Bombe war mittels eines Bleirohres ein Quecksilberdruckmanometer  $M$  angeschlossen. Von dort strömte das Ammoniak durch ein mit Natriumamid ge-

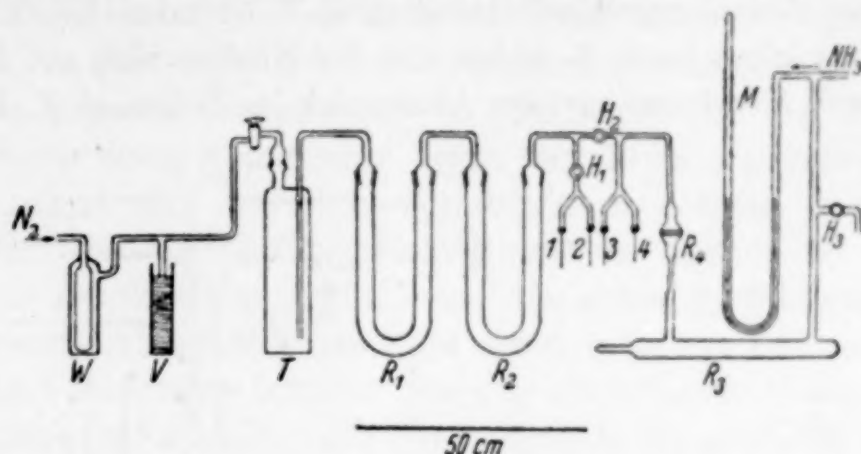


Abb. 3. Apparat zur Entnahme von Stickstoff und Ammoniak

An die Rohre 3 und 4 werden die Reaktionsapparate (Abb. 1) mittels Bleirohrleitungen angeschlossen

fülltes Trockenrohr  $R_3$ , durch ein Glasfilterrohr  $R_4$ , um mitgerissene Natriumamidteilchen zurückzuhalten, und gelangte bei geschlossenem Hahn  $H_2$  in die zu den Druckapparaten führenden Bleirohre 3 und 4. Der Hahn  $H_3$  am Manometer  $M$  diente zum Ablassen des Ammoniaks. Zur Sicherung gegen eindringende Luftfeuchtigkeit war hinter den Hahn  $H_3$  ein Trockenturm eingeschaltet, der hälftig mit Natriumamid und Ätznatron gefüllt war.

### 3. Ausführung der Reaktion

Nach dem Abheizen der Druckapparatur Abb. 1 (S. 177) im Stickstoffstrom wurden etwa 1,5–2 g Hexamminchromnitrat bzw. Hexamminkobalt(III)-nitrat mittels eines Einfülltrichters in den Schenkel A auf die Glasfrittenplatte gebracht, worauf man diesen bei  $a$  im strömenden Stickstoff zuschmolz. Den anderen Schenkel B beschickte man mit einigen Milligramm Platinmohr und der dem Hexamminsalz äquivalenten Menge Kalium (3 Mol Kalium auf 1 Mol Hexamminsalz) zuzüglich eines 5%igen Überschusses. Darauf schmolz man auch diesen Schenkel bei  $b$  ab, schloß den Hahn  $H_2$  der angeschlossenen Apparatur Abb. 3 und öffnete das Ventil der Ammoniakbombe. Wenn das Manometer  $M$  etwa 4 at anzeigte, wurde das Ventil wieder geschlossen und das Ammoniak durch Öffnen des Hahnes  $H_3$  ins Freie gelassen. Diese Manipulation wurde dreimal wiederholt, um den Stickstoff möglichst vollkommen aus der Druckapparatur zu vertreiben. Nun belastete man den Reaktionsapparat mit dem vollen Druck der Ammoniakbombe und destillierte in den Kaliumschenkel B (Abb. 1) durch Kühlung mit Eis-Kochsalz-ammoniak, bis er etwa zu  $3/4$  gefüllt war. Jetzt wurde der Hahn  $H$  (Abb. 1) geschlossen und Schenkel A gekühlt, so daß Ammoniak von B aus überdestillierte. Während der stattfindenden Reaktion des Kaliums mit Ammoniak ließ man von Zeit zu Zeit den gebildeten Wasserstoff durch vorsichtiges Öffnen der Hähne  $H$  (Abb. 1)

und  $H_3$  (Abb. 3) ab. Hatte sich alles Kalium umgesetzt und war alles Hexamminsalz gelöst, so konnte durch entsprechendes Neigen des Apparates und Kühlung von Schenkel *A* die Kaliumamidlösung in diesen hineinfiltrierte werden, wobei gleichzeitig zur besseren Durchmischung der Apparat leicht geschwenkt wurde. Durch Kühlung von Schenkel *B* kondensierte man in diesen Ammoniak und goß die Flüssigkeit wiederum nach *A* und wiederholte diese Manipulation noch dreimal, um alles Kaliumamid zur Reaktion zu bringen. Unter häufigem Umschütteln beließ man das Reaktionsgemisch mindestens 6 Stunden bei Eiskühlung und filtrierte die Flüssigkeit nach *B*, wobei sich der Niederschlag auf der Filterplatte sammelte. Durch Kondensation von Ammoniak im Schenkel *A*, Durchschütteln

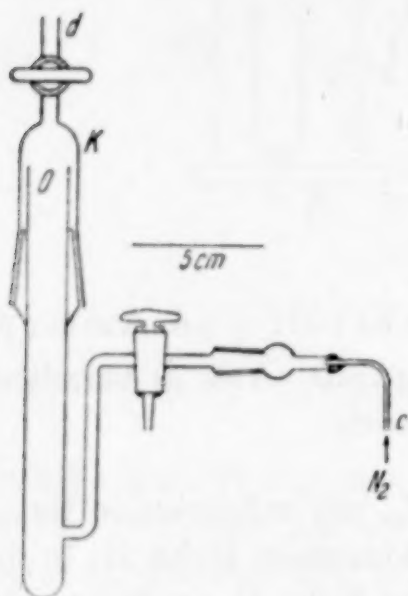


Abb. 4

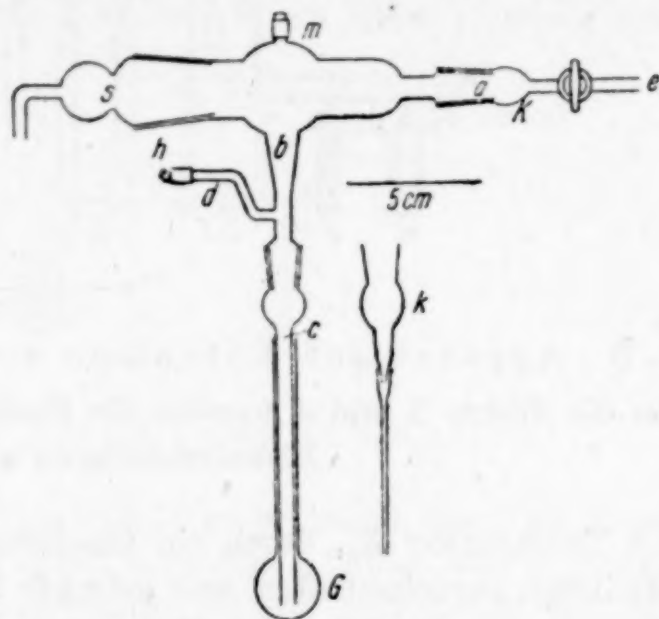


Abb. 5

Abb. 4. Apparat zum Aufbewahren und Entnehmen von Metallamiden in Stickstoffatmosphäre

Abb. 5. Apparat zum Abfüllen von Metallamiden in Glaskirschen (G) unter Luftausschluß

und Filtration und zehnmalige Wiederholung dieses Vorganges wurde der Niederschlag gründlichst ausgewaschen und so vollständig vom Kaliumnitrat befreit. Nach dem Ablassen des Ammoniaks stellte man die Reaktionsapparatur auf den Kopf, öffnete Hahn 2 (Abb. 3), so daß Stickstoff in den Reaktionsapparat strömen konnte, und sprengte diesen bei *a* auf. Mittels eines umgebogenen Nickelspatels zerdrückte man das auf der Filterplatte befindliche Amid und schob das offene Ende des Schenkels *A* in die Öffnung *O* der Hilfsapparatur Abb. 4, die bei *c* mit der Stickstoffleitung 1 (Abb. 3) durch ein Bleirohr verbunden war und von Stickstoff durchströmt wurde. Das Amid ließ man in die Hilfsapparatur fallen, verschloß diese mit der Kappe *K* und leitete bei Eiskühlung so lange Stickstoff hindurch, bis bei der Öffnung *d* kein Ammoniak mehr wahrnehmbar war. Der Apparat (Abb. 4) diente gleichzeitig zur Aufbewahrung der Substanz unter völligem Luftabschluß.

Um die Substanz der Analyse zuzuführen, wurde sie in gewogene Glaskirschen gefüllt. Hierzu bedienten wir uns der Abfüllapparatur Abb. 5. Sie wurde bei *e* mit der Stickstoffleitung 2 des Apparates Abb. 3 verbunden und mit Stickstoff gefüllt, und zwar so, daß auch die Glaskirsche *G* vom Stickstoff durchströmt



wurde. Von dem Hilfsapparat Abb. 4, in welchem sich die Substanz befand, wurde die Schliffkappe *K* abgenommen bei gleichzeitigem Durchleiten von Stickstoff von *c* aus. Den Schliffstopfen *S* der Abfüllapparatur Abb. 5 entfernte man jetzt und setzte in die Öffnung die horizontal gelegte Hilfsapparatur Abb. 4 mit ihrem Schliff, der die gleiche Form wie der Schliffstopfen *S* (Abb. 5) hatte. Nun wurde die Schliffkappe *K* der Abfüllapparatur Abb. 5 entfernt, während weiter von der eingesetzten Hilfsapparatur Abb. 4 aus Stickstoff einströmte, und brachte mit einem langen Nickelspatel, der am Ende mit einer schmalen Schaufel versehen war und durch die Öffnung *a* (Abb. 5) eingeführt wurde, eine genügende Menge Substanz in den Tubus *b*, von wo sie in die Glaskirsche fiel. Bei dieser Operation war letztere durch einen Gummiring gegen das Rohr *c* abgedichtet, während der Stickstoff durch das von dem Glasstopfen *h* befreite, seitliche Rohr *d* entwich. Dieses wurde darauf geschlossen und die Kirsche so weit heruntergelassen, daß ein Zuschmelzen möglich war. Bei dieser Manipulation strömte der Stickstoff ununterbrochen durch das Rohr *c* und das obere Ende der Glaskirsche, so daß keine Luft eindringen konnte. Die zugeschmolzenen Glaskirschen wurden nach der Wägung zwecks Ausführung der Analyse in der gleich zu beschreibenden Weise in Stickstoffatmosphäre geöffnet. Zur Füllung der für die Röntgenanalyse benötigten Markröhrchen wurde das Rohr *c* (Abb. 5) gegen das unten stark verjüngte Schliffstück *k* vertauscht, an das ein Markröhrchen mittels Picein angekittet war. Zur Füllung mit Stickstoff wurde das Markröhrchen am unteren Ende aufgebrochen und nachdem einige Zeit Stickstoff durchgeströmt war, mittels eines Mikrobrenners wieder zugeschmolzen. Die Substanz ließ man durch den Tubus *b* in das Röhrchen fallen. Vermittels eines durch den kleinen Tubus *m* eingeführten, dünn ausgezogenen Glasstabes vermochte man die Substanz in dem Markröhrchen nach unten zu schieben.

#### 4. Analysenmethoden

Die mit der Substanz gefüllte Glaskirsche brachte man in den Kolben *A* des Apparates Abb. 6 (S. 198), den man darauf von *b* aus mit Stickstoff füllte. Durch sinngemäßes Drehen des unten zu einem spitzen Haken umgebogenen Glasstabes *S* zertrümmerte man die Glaskirsche und ließ durch den Tropftrichter *T* die stark gekühlte Reaktionsflüssigkeit (je nachdem Säure oder Lauge), mit der die Substanz umgesetzt werden sollte, zufließen.

**Ammoniakbestimmung.** Der Destillationsaufsatz *D* Abb. 6 wurde vermittle eines Kühlers mit der üblichen, 50 cm<sup>3</sup> 20%ige Borsäure enthaltenden Vorlage zum Auffangen des Ammoniaks verbunden. Nach der Zertrümmerung der Glaskirsche ließ man stark gekühlte Kalilauge durch den Tropftrichter zufließen und destillierte das Ammoniak über, welches direkt mit 0,1 n-HCl unter Verwendung von Methylrot als Indikator gegen eine Vergleichslösung titriert wurde.

**Chrombestimmung.** Nach dem Abdestillieren des Ammoniaks löste man den im Kolben verbliebenen Rückstand ohne abzufiltrieren in konzentrierter Salzsäure, erhitzte die wieder alkalisch gemachte Lösung mit Wasserstoffperoxyd etwa 10 Minuten zum Sieden und dampfte in einer Porzellanschale zur Trockene. Der Abdampfrückstand wurde in Wasser gelöst und das in Form von Chromat vorliegende Chrom wie üblich jodometrisch bestimmt.

**Kobaltbestimmung. 1. Elektroanalytisch.** Nach dem Abdestillieren des Ammoniaks filtrierte man das abgeschiedene Kobalt(III)-hydroxyd ab, löste es in schwefliger Säure auf und schied das Metall in der üblichen Weise kathodisch ab.

**2. Jodometrische Bestimmung.** Das nach der Ammoniakbestimmung verbleibende Kobalt(III)-hydroxyd wurde mit 2 g Kaliumjodid versetzt und in  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre mit 20%iger Schwefelsäure angesäuert. Nach völliger Auflösung des Kobalt(III)-hydroxyds titrierte man das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat.

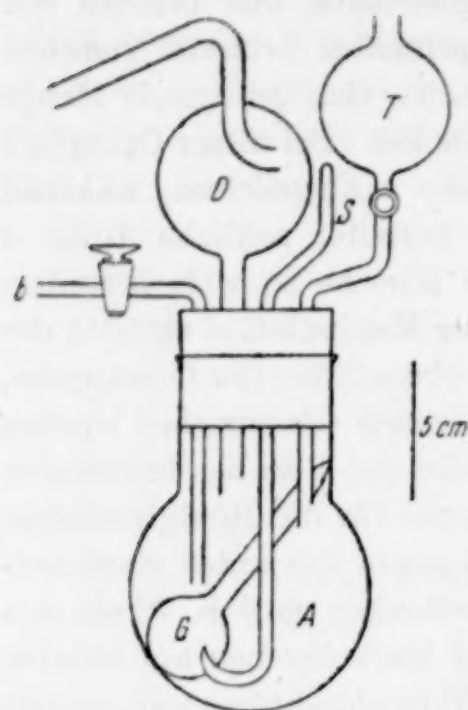


Abb. 6. Apparat zur Ausführung von Reaktionen der Metallamide mit wässrigen Lösungen unter Luftausschluss. Die Amide befinden sich in der Glaskirsche G

**Kaliumbestimmung. 1. In den Chromverbindungen.** Die Substanz wurde im Apparat Abb. 6 in gekühltem Wasser gelöst und zum Sieden erhitzt, wobei sich Chrom(III)-hydroxyd abschied, das abfiltriert wurde. Das Filtrat säuerte man mit verdünnter Salzsäure an. War es durch Spuren von gebildetem Chromat gelb gefärbt, wurde es nach dem Ansäuern mittels Alkohols reduziert und durch Zugabe von wenig wässrigem Ammoniak das Chrom als Hydroxyd gefällt. Das Filtrat dampfte man zur Trockene und bestimmte das Kalium als Chlorid.

**2. In den Kobaltverbindungen.** Die Substanz wurde im Apparat Abb. 6 in stark gekühlter verdünnter Schwefelsäure gelöst. Nach dem üblichen Verfahren schied man das Kobalt elektroanalytisch ab und bestimmte das Kalium in der Lösung als Sulfat.

## 5. Darstellung und Eigenschaften von Chrom(III)-amid

In der im Abschnitt 3 (S. 195) beschriebenen Weise wurde Hexamminchrom(III)-nitrat mit Kaliumamid umgesetzt. Beim Zufließenlassen der Kaliumamidlösung zu der Lösung des Hexamminsalzes wurde die Bildung eines gelben Zwischenproduktes beobachtet, das nach Zugabe des gesamten Kaliumamids und darauffolgendem Umschütteln in das hellrote Chromamid überging. An der Grenze zwischen der zufließenden Kaliumamidlösung und der Lösung des Chromsalzes entstand zunächst eine orangerote Zone. Die Luftempfindlichkeit der erhaltenen Produkte war verschieden. Oft waren die Substanzen pyrophor oder verfärbten sich schnell an der Luft; manchmal konnten sie auch längere Zeit mit der Luft in Berührung gebracht werden, ohne daß eine sichtbare Veränderung erfolgte.

### Substanz I

0,1014 g Subst.: 29,19 cm<sup>3</sup> 0,1 n-HCl; 0,0979 g Subst.: 28,34 cm<sup>3</sup> 0,1 n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 0,0050 g KCl.

$\text{Cr}(\text{NH}_2)_3$	Ber.	Cr 51,97,	$\text{NH}_2$ 48,03,	K 0,00
	Gef.	„ 50,15,	„ 47,19,	„ 2,68



## Substanz II

0,1196 g Subst.: 35,33 cm<sup>3</sup> 0,1 n-HCl; 0,1568 g Subst.: 46,10 cm<sup>3</sup> 0,1 n-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,0052 g KCl.

Gef. Cr 50,98, NH<sub>2</sub> 47,34, K 1,74

## Substanz III

0,0783 g Subst.: 24,33 cm<sup>3</sup> 0,1 n-HCl, 21,50 cm<sup>3</sup> 0,1 n-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,1575 g Subst.: 43,10 cm<sup>3</sup> 0,1 n-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,1789 g Subst.: 0,1331 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,0059 g KCl.

Gef. Cr 50,88, 50,71, 50,91, NH<sub>2</sub> 47,16, K 1,73

Über die Analysenmethodik vgl. Abschnitt 4 (S. 197).

Wasserstoffbestimmung; Ermittlung des Verhältnisses Cr:N:H. Zur Wasserstoffbestimmung wurde eine mit Chromamid gefüllte Glaskirsche in ein wie zur C-H-Bestimmung vorbereitetes Verbrennungsrohr geschoben. Man leitete nun von der entgegengesetzten Seite des Rohres gereinigten Stickstoff ein und zerdrückte die Glaskirsche mittels eines Glasstabes, nachdem alle Luft verdrängt war. Man verschloß in strömendem Stickstoff das Rohr in der üblichen Weise, erhitze die Kupferoxydfüllung auf die nötige Temperatur und begann dann sehr vorsichtig Sauerstoff über die Substanz zu leiten. Nach der ziemlich heftig einsetzenden spontanen Verbrennung des Amids wurde noch einige Zeit im Sauerstoffstrom erhitzt.

0,1430 g Subst.: 0,0742 g H<sub>2</sub>O.

NH<sub>2</sub>- und Cr-Bestimmung: 0,1199 g Subst.: 35,32 cm<sup>3</sup> 0,1 n-HCl, 34,89 cm<sup>3</sup> 0,1 n-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Gef. H 5,80, NH<sub>2</sub> 47,21, Cr 50,45

Cr:N:H = 1,00:3,04:5,94

N:H = 1,00:1,96

Verhalten des Chrom(III)-amids gegen Wasser. Um das Verhalten gegen Wasser zu prüfen, wurde eine Glaskirsche mit Chromamid (etwa 0,2 g) in den Kolben des Apparates Abb. 6 gebracht und nach Verdrängung der Luft durch Stickstoff zertrümmert. Darauf ließ man aus dem Tropftrichter ausgekochtes und gekühltes Wasser (etwa 10 cm<sup>3</sup>) zufließen. Die Substanz löste sich mit bordeauxroter Farbe auf. Eine leichte Trübung blieb bestehen, die mit der Zeit zunahm und auf die beginnende Hydrolyse hindeutete. Nach einigen Stunden setzte sich grünes Chrom(III)-hydroxyd ab, das sich mittels eines Porzellanfiltertiegels abfiltrieren ließ.

Verhalten gegenüber wäßriger Salzsäure. 0,5 g Chromamid wurden in Stickstoffatmosphäre (vgl. den vorhergehenden Abschnitt) in der äquivalenten Menge 0,5 n-HCl (3 Mol. HCl auf 1 Mol. Amid) unter starker Kühlung gelöst. Die bordeauxrote Flüssigkeit wurde filtriert und bei guter Kühlung mit Eis-Kochsalz mit HCl-Gas gesättigt und einen Tag bei — 5° C sich selbst überlassen. Hierbei schied sich ein violettgraues Produkt (I) ab, das abgesaugt und in Wasser bei 25° C gelöst wurde. Beim Eindunsten schieden sich karminrote, reguläre Kristalle ab, die in Wasser ziemlich leicht löslich, in Glycerin dagegen unlöslich waren. Dieses Produkt (II) war nicht mit Triäquotriamminchrom(III)-chlorid identisch. Dieses ist im Gegensatz zu der erhaltenen Verbindung II in Glycerin leicht löslich.

Das Filtrat von Produkt I (Filtrat I) ergab beim Eindunsten ein violett-rotes mikrokristallines Pulver (Prod. III); aus Wasser ungelöst wurde ein Gemenge von farblosen und roten Kriställchen erhalten. Das Filtrat von Produkt III hinterließ beim Einengen eine grüne, sehr hygroskopische Kristallmasse.

Das Filtrat von Produkt II lieferte beim Eindunsten violettrote bipyramidale Kriställchen mit symmetrischer Auslöschung.

Keines der erhaltenen Reaktionsprodukte war mit Triaquotriamminchrom(III)-chlorid identisch. Auch die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure oder Perchlorsäure führte nicht zu Triaquotriamminsalz und gab komplizierte Gemische.

## 6. Einwirkung von Ammoniumnitrat auf Chrom(III)-amid

Das in der Druckapparatur Abb. 1 dargestellte und 14 Tage im trockenen Zustand aufbewahrte Chrom(III)-amid wurde durch Überleiten von Stickstoff von anhaftendem Ammoniak befreit und aus dem geöffneten Schenkel A (Abb. 1,

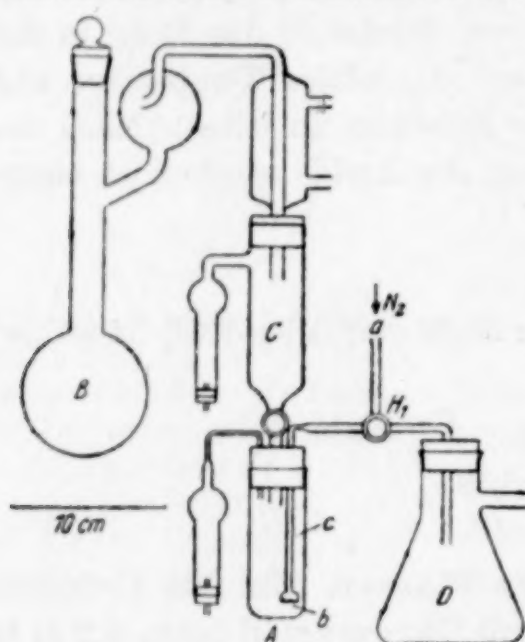


Abb. 7. Apparat zur Extraktion von Substanzen mit kaltem Methylalkohol unter Feuchtigkeitsabschluß

S. 177) in den gleichen Schenkel einer zweiten Druckapparatur unter Vermittlung eines Einfülltrichters übergeführt. Hierbei ließ man Stickstoff durch beide Apparate strömen, so daß die Substanz niemals mit Luft in Berührung kam. In dem bereits zugeschmolzenen Schenkel B der zweiten Apparatur befand sich getrocknetes Ammoniumnitrat (3 Mol. auf 1 Mol. Chromamid). Nachdem Schenkel A zugeschmolzen war, wurde in Schenkel B Ammoniak kondensiert und die erhaltene Lösung des Ammoniumnitrats zum Chromamid nach A gegossen. Das Amid reagierte zunächst nicht merkbar. Erst beim Einengen löste es sich mit roter Farbe allmählich auf. Es verblieb schließlich eine klare, zähe Flüssigkeit, die sich beim Verdünnen mit flüssigem Ammoniak stark trübte. Beim Abdampfen des Ammoniaks verschwand die Trübung wieder. Die Flüssigkeit wurde nach Schen-

kel B filtriert, worauf man das Ammoniak abließ. Der zähe Rückstand erstarrte erst nach dem Öffnen der Apparatur und zweistündigem Durchleiten von Stickstoff zu einer harten, blasigen Masse, die sich nur schwierig mittels eines Nickelspatels von der Wandung ablösen ließ. Man führte das Reaktionsprodukt in der im Abschnitt 3 (S. 196) beschriebenen Weise in die Hilfsapparatur Abb. 4 über, wo sie durch Überleiten von Stickstoff vom anhaftenden Ammoniak befreit und mittels eines langstieligen Glaspistills möglichst fein zerrieben wurde. Die von überschüssigem Ammoniumnitrat durchsetzte Substanz war gegenüber trockener Luft weitgehendst beständig (beim Überleiten von scharf getrockneter Luft änderte sie ihr Gewicht praktisch nicht). Um das überschüssige Ammoniumnitrat herauszulösen, wurde die Substanz in einer besonderen Apparatur (Abb. 7) mit absolutem Methylalkohol extrahiert. Zu diesem Zweck wurde sie in das Extraktionsgefäß A



gebracht, worauf man aus dem Kolben *B* etwa 15 cm<sup>3</sup> Methylalkohol, der zur vollständigen Trocknung zuvor mit metallischem Natrium versetzt war, über den Tropftrichter *C* nach *A* destillierte. Bei entsprechender Stellung des Dreiweghahnes *H*<sub>1</sub> ließ man bei *a* Stickstoff in das mit einer Glasfrittenplatte *b* verschlossene Rohr *c* etwa 10 Minuten einströmen, wodurch die Substanz in dem Methylalkohol aufgewirbelt wurde. Durch passende Drehung des Hahnes *H*<sub>1</sub> saugte man die Flüssigkeit in die evakuierte Saugflasche *D*, destillierte erneut Methylalkohol auf die Substanz und wiederholte diesen Vorgang des Auswaschens fünfmal. Nach dem letztmaligen Absaugen des Methylalkohols brachte man die Substanz samt dem Extraktionsgefäß *A* in einen mit Ätzkali und Phosphor-pentoxyd beschickten Exsikkator und trocknete im Vakuum.

Die Ammoniakbestimmung wurde in der im Abschnitt 4 (S. 197) beschriebenen Weise ausgeführt. Zur NO<sub>3</sub>-Bestimmung fügte man nach dem Abdestillieren des Ammoniaks zu der Reaktionslösung DEVARDA'sche Legierung und destillierte erneut in der üblichen Weise. Die Cr-Bestimmung wurde mit einer besonderen Probe ausgeführt.

NH<sub>3</sub>: 0,2080 g, 0,0953 g Subst.: 34,66 cm<sup>3</sup>, 16,40 cm<sup>3</sup> 0,1 n-HCl.

NO<sub>3</sub>: 0,2080 g, 0,0953 g Subst.: 16,40 cm<sup>3</sup>, 7,55 cm<sup>3</sup> 0,1 n-HCl.

Cr: 0,0679 g Subst.: 8,30 cm<sup>3</sup> 0,1 n-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

H <sub>2</sub> NCr(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ber. Cr 21,39,	N* 23,05,	NO <sub>3</sub> 51,01
	Gef. „ 22,28,	„ 23,34,	„ 48,90
		„ 23,57,	„ 49,13

N\* = Ammoniak- + Amidostickstoff

Das Analysenergebnis deutet darauf hin, daß die Substanz durch geringe Mengen einer anderen Verbindung von der Formel (H<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>Cr(NH<sub>3</sub>)NO<sub>3</sub> verunreinigt war.

## 7. Einwirkung von Ammoniumbromid auf Chrom(III)-amid

Die Reaktion wurde genau so durchgeführt wie diejenige mit Ammoniumnitrat (vgl. Abschnitt 6). Auf 1 Mol. Chromamid wurden 4 Mol. Ammoniumbromid angewandt. Das Amid löste sich beim Einengen der Ammoniumbromidlösung vollständig zu einer klaren Flüssigkeit auf, die sich beim starken Verdünnen mit flüssigem Ammoniak trübte. Die Trübung konnte durch abermaliges Einengen wieder zum Verschwinden gebracht werden. Das mit kaltem Methylalkohol extrahierte Reaktionsprodukt hatte auch das gleiche Aussehen wie das mit Ammoniumnitrat erhaltene.

0,0548 g Subst.: 9,85 cm<sup>3</sup> 0,1 n-HCl, 5,60 cm<sup>3</sup> 0,1 n-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,0706 g AgBr;

0,1517 g Subst.: 24,06 cm<sup>3</sup> 0,1 n-HCl, 15,34 cm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,2594 g Subst.: 40,70 cm<sup>3</sup> 0,1 n-HCl, 32,83 cm<sup>3</sup> 0,1 n-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,1200 g Subst.: 0,1549 g AgBr.

N-Bestimmung nach DUMAS (Halbmikromethode): 0,0216 g Subst.: 3,91 cm<sup>3</sup> N (23°, 763 mm).

H <sub>2</sub> NCr(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Br <sub>2</sub>	Ber. Cr 18,64,	N 20,08,	Br 57,30
	Gef. „ 18,68,	„ 21,04,	„ 54,82
	„ 18,57,	„ 20,82,	„ 54,93
	„ 18,51,	„ 20,76	

Eine Mikro-C-H-Bestimmung ergab für Kohlenstoff einen Wert von 0,72%. Anscheinend waren geringe Mengen von Methylalkohol in der Substanz verblieben, vielleicht infolge einer in ganz geringem Maße bei der Extraktion eingetretenen Alkoholyse.

In kaltem Wasser löste sich der Stoff mit roter Farbe, die etwas gelbstichiger als die Lösung des Chromamids war. Bei Zusatz von Alkali in der Kälte trat keine merkbare Veränderung ein; ein schwacher Ammoniakgeruch konnte wahrgenommen werden. Beim Kochen erfolgte Zersetzung unter Abscheidung von Chrom(III)-hydroxyd. Auch bei Zusatz von verdünnter Salpetersäure änderte die wäßrige Lösung ihre Farbe nicht. Mit Silbernitrat entstand sofort ein Niederschlag von Silberbromid.

## 8. Einwirkung von Kaliumamid auf Chrom(III)-amid

Isolierung von Kalium-tetramido-chromat(III)  $[\text{Cr}(\text{NH}_2)_4]\text{K}$ .

Versuch I. Das in der Druckapparatur hergestellte Chrom(III)-amid wurde in den Schenkel A eines zweiten Druckapparates (Abb. 1) unter dauerndem Durchleiten von Stickstoff übergeführt (vgl. Abschnitt 6, S. 200). In dem Schenkel B dieses Apparates hatte man vorher Kaliumamid hergestellt (2 Mol. Kaliumamid auf 1 Mol. Chromamid). Nach dem Zuschmelzen des Apparates kondensierte man Ammoniak (etwa 40 cm<sup>3</sup>) in B über das Kaliumamid und filtrierte die entstandene Lösung nach A. Das Chromamid nahm eine violette Farbe an, löste sich aber nicht merklich auf. Nach dem Ablassen des Ammoniaks bis auf etwa 10 cm<sup>3</sup> beließ man das Reaktionsgemisch 2 Tage bei + 20° C. Während dieser Zeit nahm der Bodenkörper eine dunkelviolette Farbe an und aus der roten Lösung schieden sich geringe Mengen eines violetten Produktes ab. Die Lösung filtrierte man ab, wusch den auf der Filterplatte verbleibenden Rückstand dreimal mit je 10 cm<sup>3</sup> flüssigem Ammoniak aus, brachte ihn nach dem Ablassen des Ammoniaks in der beschriebenen Weise (vgl. Abschnitt 3, S. 196) zuerst in die Hilfsapparatur (Abb. 4) zwecks Entfernung des anhaftenden Ammoniaks und füllte darauf die Substanz in Glaskirschen.

0,1977 g Subst.: 48,70 cm<sup>3</sup> 0,1 n-HCl, 36,43 cm<sup>3</sup> 0,1 n-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,4290 g Subst.: 0,2338 g KCl.

$\text{Cr}(\text{NH}_2)_4\text{K}$	Ber.	Cr 33,57,	NH <sub>2</sub> 41,29,	K 25,14
	Gef.	„ 31,96,	„ 39,47,	„ 27,96

$$\text{Cr} : \text{NH}_2 : \text{K} = 1,0 : 4,0 : 1,2$$

Die Verbindung ist außerordentlich pyrophor und reagiert unter Zischen mit Wasser; hierbei bildet sich eine rote, trübe Lösung, aus der sich bald Chrom(III)-hydroxyd abscheidet.

Isolierung von Kalium-diamido-imido-chromat(III)  $[(\text{H}_2\text{N})_2\text{CrNH}]\text{K}$

Versuch II. Frisch hergestelltes Chrom(III)-amid wurde wie bei Versuch I mit Kaliumamid umgesetzt. Das Chromamid wandelte sich schnell in ein rotvioletttes Produkt um. Nach dem Ablassen des Ammoniaks bis auf etwa 10 cm<sup>3</sup> Flüssigkeit bewahrte man das Reaktionsgemisch 24 Stunden unter häufigem Umschütteln bei Zimmertemperatur auf. Während dieser Zeit wandelte sich der Bodenkörper in eine violettschwarze Substanz um, die fünfmal mit wenig flüssigem Ammoniak ausgewaschen wurde.



0,1194 g Subst.: 25,62 cm<sup>3</sup> 0,1 n-HCl; 0,1203 g Subst.: 26,04 cm<sup>3</sup> 0,1 n-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,1203 g Subst.: 0,0763 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

(H <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> CrNHK	Ber.	Cr 37,64,	N 30,41,	K 28,29
	Gef.	„ 37,53,	„ 30,06,	„ 28,47

$$\text{Cr} : \text{N} : \text{K} = 1,00 : 2,97 : 1,01$$

## 9. Umsetzung von Hexamminchrom(III)-jodid mit Kaliumamid

Hexamminchrom(III)-jodid und Kaliumamid wurden im Molverhältnis 1 : 6 in flüssigem Ammoniak umgesetzt. Es entstand ein violetter Niederschlag und die Lösung behielt eine schwach rote Farbe. Man ließ das Reaktionsgemisch 24 Stunden bei + 20° C stehen, wobei sich der Niederschlag allmählich violett-schwarz färbte. Er wurde dreimal mit flüssigem Ammoniak ausgewaschen.

0,1568 g Subst.: 28,48 cm<sup>3</sup> 0,1 n-HCl, 23,50 cm<sup>3</sup> 0,1 n-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,1171 g Subst.: 0,0588 g KCl.

(H <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> CrNHK	Ber.	Cr 37,63,	N 30,41,	K 28,36
	Gef.	„ 36,88,	„ 30,91,	„ 26,95

$$\text{Cr} : \text{N} : \text{K} = 1,0 : 3,1 : 0,97$$

Bei einem weiteren Versuch wurde nach der Fällung das Reaktionsgemisch nicht bei + 20°, sondern 24 Stunden bei 0° aufbewahrt. Hierbei erhielt man ein ammoniakreicheres Produkt von violetter Farbe.

0,2385 g Subst.: 58,20 cm<sup>3</sup> 0,1 n-HCl, 51,40 cm<sup>3</sup> 0,1 n-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,1178 g Subst.: 25,07 cm<sup>3</sup> 0,1 n-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,0536 g KCl.

Gef.	Cr 37,36,	N 34,18,	K 25,07
------	-----------	----------	---------

$$\text{Cr} : \text{N} : \text{K} = 1,0 : 3,4 : 0,85$$

## 10. Darstellung von Kobalt(III)-amid

Die Darstellung des Kobalt(III)-amid geschah in analoger Weise wie die Gewinnung des Chrom(III)-amids durch Umsatz von Hexamminkobalt(III)-nitrat mit 3 Mol. Kaliumamid. Beim Versetzen der Lösung des Kobaltsalzes mit der Kaliumamidlösung fiel ein voluminöser Niederschlag von brauner Farbe aus, der zwölfmal mit flüssigem Ammoniak ausgewaschen und in der beschriebenen Weise der Analyse zugeführt wurde.

0,1180, 0,0949 g Subst.: 0,0643, 0,0515 g Co; 0,0949, 0,0693 g Subst.: 26,25, 19,22 cm<sup>3</sup> 0,1 n-HCl; 0,1180 g Subst.: 0,0032 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Co(NH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	Ber.	Co 55,09,	NH <sub>2</sub> 44,92,	K 0,00
	Gef.	„ 54,49, 54,28	„ 44,32, 44,44	„ 1,20

Zur Prüfung auf Nitrat wurde die nach dem Abdestillieren des Ammoniaks mit wäßriger Kalilauge verbleibende Flüssigkeit filtriert, bis auf wenige Kubikzentimeter eingengt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und in der üblichen Weise mit Eisen(II)-sulfat und Diphenylamin auf NO<sub>3</sub> geprüft. Die Reaktion mit Eisen(II)-sulfat war völlig negativ; mit Diphenylamin wurde eine ganz schwache Blaufärbung beobachtet, die aber sogleich wieder verschwand. Man konnte das Produkt als praktisch nitratfrei betrachten.

Das erhaltene Kobalt(III)-amid war röntgenamorph. Hin und wieder wurde es in pyrophorem Zustand erhalten. In verdünnter Säure löst sich das Amid mit braunroter Farbe. In Wasser löst es sich mit brauner Farbe. Aus der leicht getrübbten Flüssigkeit scheidet sich allmählich Kobalt(III)-hydroxyd als braunschwarzer Niederschlag ab.

Oxydationswert des Hydrolysenproduktes als Beweis für die Dreiwertigkeit des Kobalts. Der beim Behandeln des Amids mit wäßriger Kalilauge nach dem Abdestillieren des Ammoniaks verbleibende schwarzbraune Niederschlag wurde abfiltriert, samt Filter in eine Glasstöpselflasche gebracht und mit 20%iger Schwefelsäure, der 2 g Kaliumjodid zugegeben waren, versetzt. Man ließ in  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre bis zur völligen Auflösung des Hydroxyds stehen und titrierte das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat.

0,0693 g  $\text{Co}(\text{NH}_2)_3$ : 6,39  $\text{cm}^3$  0,1 n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

Gef. Co 54,30

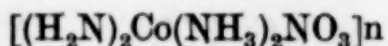
Nach dem Austitrieren wurde mit konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht und Kobalt elektroanalytisch bestimmt: 0,0375 g Co.

Gef. Co 54,12

Die hinreichende Übereinstimmung mit dem jodometrisch gefundenen Wert zeigt, daß alles Kobalt in der 3wertigen Form vorlag.

## 11. Einwirkung von Ammoniumnitrat auf Kobalt(III)-amid

Bildung von Poly-diamido-diammin-kobalt(III)-nitrat



Versuch I. Kobalt(III)-amid, das mit flüssigem Ammoniak durchfeuchtet 48 Stunden gealtert war, wurde wie das Chromamid (vgl. Abschnitt 6, S. 200) mit einer Lösung von Ammoniumnitrat (3 Mol. auf 1 Mol. Kobaltamid) in flüssigem Ammoniak zur Reaktion gebracht. Die Flüssigkeit nahm eine orangefarbene Farbe an, ohne daß sich das Amid innerhalb von 24 Stunden vollkommen auflöste. Man ließ von der Gesamtflüssigkeit (40  $\text{cm}^3$ ) die Hälfte verdampfen, worauf sich das Amid nach weiteren 18 Stunden völlig zu einer klaren, den Tyndall-effekt nicht zeigenden Flüssigkeit gelöst hatte. Beim Verdünnen mit flüssigem Ammoniak trat jedoch wieder eine Trübung auf, die durch abermaliges Konzentrieren wieder zum Verschwinden gebracht werden konnte. Die klare, intensiv braunrote Flüssigkeit wurde beim Ablassen des Ammoniaks immer zäher und erstarrte schließlich lackartig. Das gegenüber trockener Luft beständige Reaktionsprodukt wurde durch Extraktion mit Methylalkohol vom überschüssigen Ammoniumnitrat befreit (vgl. Abschnitt 6, S. 200).

0,1314, 0,1974 g Subst.: 0,0410, 0,0608 g Co.

$\text{NH}_3$ -Bestimmung: 0,1314 g Subst.: 27,46  $\text{cm}^3$  0,1 n-HCl.

$\text{NO}_3$ -Bestimmung: 0,1314, 0,1974 g Subst.: 6,94, 10,25  $\text{cm}^3$  0,1 n-HCl.

$(\text{H}_2\text{N})_2\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$  Ber. Co 31,52, N\* 29,95,  $\text{NO}_3$  33,52

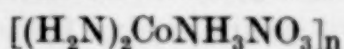
Gef. „ 31,20, 31,17, „ 29,27, „ 32,74, 32,64

Co : N\* :  $\text{NO}_3$  = 1 : 3,96 : 0,998

(N\* = Amido- + Ammoniakstickstoff)



## Bildung von Poly-diamido-monoammin-kobalt(III)-nitrat



Versuch II. Obgleich die Bedingungen denen des vorhergehenden Versuches möglichst angeglichen wurden, resultierte, ebenso wie in den nachfolgenden Versuchen III und IV, die um 1 Molekül  $\text{NH}_3$  ärmere Verbindung. Die entstehende Lösung des Kobaltamids war diesmal ebenso wie das nach dem Verdampfen des Ammoniaks verbleibende Reaktionsprodukt ausgesprochen rot. Während der Extraktion mit Methylalkohol nahm es jedoch eine schokoladenbraune Farbe an.

0,3366, 0,1298 g Subst.: 0,1119, 0,0430 g Co.

$\text{NH}_3$ -Bestimmung: 0,1298, 0,1076 g Subst.: 23,06, 19,04 cm<sup>3</sup> 0,1 n-HCl.

$\text{NO}_3$ -Bestimmung: 0,1298, 0,1076 g Subst.: 7,70, 6,40 cm<sup>3</sup> 0,1 n-HCl.

$(\text{H}_2\text{N})_2\text{CoNH}_3\text{NO}_3$	Ber.	Co 34,68,	N* 24,78,	$\text{NO}_3$ 36,48
	Gef.	„ 33,24, 33,13,	„ 24,89, 24,79,	„ 36,78, 36,88
		Co : N* : $\text{NO}_3$ = 1 : 3,15 : 1,05		
		(N* = Amido- + Ammoniakstickstoff)		

Versuch III. Zu diesem Versuch wurde ein nicht gealtertes Kobaltamid verwandt und mit 4,5 Mol. Ammoniumnitrat umgesetzt. Die Auflösung des frisch hergestellten Kobaltamids beanspruchte nur 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stunden. Es entstand die gleiche Verbindung wie beim Versuch II.

0,1371, 0,2068 g Subst.: 0,0453, 0,0681 g Co.

$\text{NH}_3$ -Bestimmung: 0,1371, 0,1698 g Subst.: 24,38, 30,40 cm<sup>3</sup> 0,1 n-HCl.

$\text{NO}_3$ -Bestimmung: 0,1371, 0,1698 g Subst.: 8,12, 10,10 cm<sup>3</sup> 0,1 n-HCl.

Gef. Co 33,04, 32,92, N\* 24,91, 25,08,  $\text{NO}_3$  36,73, 36,85

Co : N\* :  $\text{NO}_3$  = 1 : 3,18 : 1,07

(N\* = Amido- + Ammoniakstickstoff)

Versuch IV. Zu diesem Versuch wurde ein Kobaltamid verwandt, das mit flüssigem Ammoniak durchfeuchtet 96 Stunden gealtert hatte. Im Gegensatz zu dem frisch hergestellten Amid (vgl. Versuch III) löste es sich innerhalb 24 Stunden nur teilweise, obwohl die sonstigen Versuchsbedingungen die gleichen waren. Erst nach dem Einengen der Flüssigkeit auf 15 cm<sup>3</sup> löste sich das Amid innerhalb von 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stunden klar auf. Die Farbe des mit Methylalkohol extrahierten Produktes war schokoladenbraun.

0,1386 g Subst.: 0,0476 g Co.

$\text{NH}_3$ -Bestimmung: 0,1386 g Subst.: 24,42 cm<sup>3</sup> 0,1 n-HCl.

$\text{NO}_3$ -Bestimmung: 0,1386 g Subst.: 8,15 cm<sup>3</sup> 0,1 n-HCl.

Gef. Co 34,34, N\* 24,68,  $\text{NO}_3$  36,46

Co : N\* :  $\text{NO}_3$  = 1 : 3,04 : 1,01

## 12. Umsatz von Kobalt(III)-amid mit Kaliumamid

Bildung von Trikalium-trinitrido-dikobaltat(III)  $\text{Co}_2\text{N}_3\text{K}_3$ 

Versuch I. Kobalt(III)-amid, das 48 Stunden unter flüssigem Ammoniak gealtert hatte, wurde in der gleichen Weise wie Chrom(III)-amid (vgl. Abschnitt 8, S. 202) mit einer Lösung von Kaliumamid (2 Mol. auf 1 Mol. Kobaltamid) zur Reaktion gebracht. Das Kobaltamid löste sich nicht auf; die überstehende Flüssigkeit nahm jedoch eine grüne Farbe an. Man ließ den Bodenkörper

72 Stunden bei  $+ 20^{\circ}\text{C}$  unter häufigem Schütteln mit der Kaliumamidlösung in Berührung. Während dieser Zeit nahm er eine tiefschwarze Farbe an. Die grüne Flüssigkeit wurde abfiltriert, der Rückstand dreimal mit flüssigem Ammoniak ausgewaschen und wie beschrieben zur Analyse in Glaskirschen gefüllt.

0,2161 g Subst.: 0,0934 g Co; 0,1570 g Subst.: 16,96 cm<sup>3</sup> 0,1 n-HCl; 0,2161 g Subst.: 0,2061 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Co <sub>2</sub> N <sub>3</sub> K <sub>3</sub>	Ber.	Co 42,52,	N 15,16,	K 42,31
	Gef.	„ 43,22,	„ 15,01,	„ 42,70

Das erhaltene Doppelnitrid war röntgenamorph und stark pyrophor. Mit Wasser reagierte es unter starker Wärmeentwicklung und Hydrolyse, wobei sich Kobalt(III)-hydroxyd abschied, das jodometrisch titriert wurde (vgl. Abschnitt 4, S. 198).

0,1570 g Subst.: 11,46 cm<sup>3</sup> 0,1 n-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
Gef. Co 42,05

Versuch II. Bei diesem Versuch wurde ein nicht gealtertes Kobalt(III)-amid verwandt; ferner ließ man es nicht bei  $+ 20^{\circ}\text{C}$ , sondern 72 Stunden bei  $0^{\circ}$  mit der Kaliumamidlösung reagieren. Trotz der niedrigeren Temperatur setzte sich das frisch dargestellte Kobaltamid bedeutend schneller als das gealterte um (vgl. Versuch I). Das isolierte Reaktionsprodukt war der Analyse nach zu urteilen reiner als das beim Versuch I erhaltene.

0,1585, 0,1603 g Subst.: 0,0670 0,0681 g Co; 0,1603 g Subst.: 17,40 cm<sup>3</sup> 0,1 n-HCl; 0,1585 g Subst.: 0,1496 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Gef. Co 42,27, 42,49, N 15,09, K 42,35

### Zusammenfassung

1. Durch Umsatz der Hexamminnitrate des 3wertigen Chroms und Kobalts in flüssigem Ammoniak mit Kaliumamid konnten erstmalig Chrom(III)-amid Cr(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> und Kobalt(III)-amid Co(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> in ziemlich reinem Zustand gewonnen werden.

2. Die mehr oder weniger hochpolymere Natur der beiden Amide konnte bewiesen und plausible Strukturformeln entwickelt werden, welche das chemische und physikalische Verhalten gut erklären.

3. Beide Amide reagieren mit Ammoniumsalzen in flüssigem Ammoniak unter Bildung von Salzen mit polymeren Kationen, woraus sich der basische Charakter der Amide ergibt. Folgende Verbindungen konnten isoliert werden:

1. Chromverbindungen: [Br(H<sub>2</sub>N)Cr(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>Br<sub>n</sub>,  
[NO<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>N)Cr(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>.
2. Kobaltverbindungen: [(H<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>Co(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>,  
[NO<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>Co(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>.



4. Beide Amide reagieren mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak, woraus ihr amphoterer Charakter zu ersehen ist. Folgende Verbindungen konnten isoliert werden:

1. Chromverbindungen:  $[\text{Cr}(\text{NH}_2)_4]_n\text{K}_n$ ,  $[\text{HNCr}(\text{NH}_2)_2]_n\text{K}_n$ .

2. Kobaltverbindung:  $[\text{Co}_2\text{N}_3]_n\text{K}_n$ .

5. In einer Gegenüberstellung zwischen den Amiden des 3wertigen Chroms und Kobalts und den entsprechenden Hydroxyden wird gezeigt, daß die Amide einander viel ähnlicher sind als die Hydroxyde.

**Bonn, Anorg. Abteilung des Chemischen Instituts der Universität.**

Bei der Redaktion eingegangen am 10. August 1941.

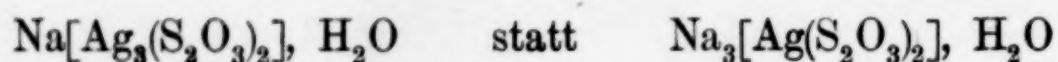
## Berichtigung

zur Arbeit von O. SCHMITZ-DUMONT und ERIKA SCHMITZ

über

Silberthiosulfat-Komplexe in wäßriger Lösung<sup>1)</sup>

Auf S. 36 muß in der Zusammenstellung der Natriumsilberthiosulfat-Komplexsalze die zu unterst stehende Formel heißen:



---

<sup>1)</sup> Z. anorg. allg. Chem. 247 (1941), 35.